

SÉRIE A, N° 860
N° D'ORDRE
1661.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} SUZANNE VEIL.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES OXYDES MÉTALLIQUES ET DE LEURS MÉLANGES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 décembre 1920, devant la Commission d'Examen

MM. URBAIN, *Président.*
JEAN PERRIN, } *Examineurs.*
MAUGUIN, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1920



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A M. LE PROFESSEUR G. URBAIN

Avec ma respectueuse reconnaissance.

plus tard : l'influence de la pression sur la conductibilité, la possibilité de faire éclater un arc entre crayons de sulfures, le fait qu'il existe des sulfures conducteurs à froid et que certains sulfures peuvent être décomposés par le courant voltaïque.

Au cours du XIX^e siècle, on peut citer nombre de travaux sur la conductibilité que peuvent acquérir, à haute température, les corps dits *isolants* dans les conditions ordinaires.

Foussereau (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1885) observe que la résistance de tous les isolants qu'il a étudiés décroît lorsque la température s'élève. La solidification est accompagnée, en général, d'un accroissement considérable de résistance. En outre, d'un corps solide à un autre, la valeur de la résistance subit des variations très grandes, ce qui peut servir à distinguer les corps.

L. Poincaré (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1890) dans sa Thèse sur les électrolytes fondus, amené incidemment à examiner la conductibilité de la porcelaine de Bayeux, trouve que cette conductibilité est une fonction croissante de la température et peut être assimilée, tout au moins au début, à une fonction du second degré.

J. Curie, dans sa Thèse (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1889), étudie les phénomènes de conductibilité dans divers corps cristallisés, ainsi que dans le verre et le cristal, en se plaçant surtout au point de vue de l'effet d'une chauffe préalable sur la conductibilité. Il examine en particulier les propriétés du quartz, dans des directions variables relativement à l'axe optique.

C'est à la fin du XIX^e siècle que, dans un but industriel, on étudie en Allemagne la conductibilité de certains oxydes à température élevée.

Fritsch (*Ann. d. Phys.*, 1897) observe comment varie la conductibilité des sels purs quand on leur ajoute de petites proportions d'autres sels. Il trouve qu'une petite quantité d'un sel, ajoutée à une quantité plus grande d'un autre sel, provoque dans beaucoup de cas une augmentation de la conductibilité de ce dernier. Il explique ce fait en considérant comme analogues les solutions liquides et les solutions solides, auxquelles s'appliqueraient alors les théories ordinaires de l'électrolyse.

Nous arrivons aux travaux de Nernst dont nous avons un aperçu bref dans deux Notes (NERNST, *Zeitschr. f. Elektroch.*, 1899, et NERNST et REYNOLDS, *Gott. Nachr.*, 1900).

Nernst confectionne des bâtonnets en comprimant de la matière finement pulvérisée. Il borne ses essais aux oxydes qui, à l'incandescence, demeurent stables à l'air. Il remarque que, si pour les oxydes purs la conductibilité n'augmente que lentement avec la température, les mélanges d'oxydes ont une conductibilité beaucoup plus grande. A un oxyde donné, considéré comme solvant, Nernst ajoute 10 à 15 pour 100 d'un autre oxyde. Ses solvants sont la zircone, la thorine, l'oxyde de cérium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de strontium, l'oxyde d'erbium, etc. Nernst établit que la conductibilité d'un mélange de substances voisines est très petite. Ainsi, les mélanges d'oxydes de thorium, de zirconium et de cérium conduisent très mal, de même les mélanges d'oxydes d'yttrium et d'erbium. Au contraire, on obtiendra des substances bonnes conductrices en mélangeant deux corps appartenant chacun à un groupe différent. Nernst constate que, dans un groupe d'oxydes semblables, la conductibilité croît quand le poids atomique diminue. Ainsi, la conductibilité d'un bâtonnet de zircone augmente dans la suite lanthane, yttrium, scandium; la conductibilité d'un bâtonnet d'yttria augmente dans la suite cérium, zirconium, titane.

Nernst assimile la conduction électrique dans les bâtonnets à une véritable électrolyse. Il constate expérimentalement que le passage du courant continu dans un bâtonnet produit des excroissances à la cathode, tandis que, pendant l'incandescence, la cathode est toujours plus foncée que l'anode. Les bâtonnets de Nernst ont un point de fusion suffisamment élevé, leur rendement lumineux est satisfaisant et ils donnent un arc fixe. Leur seul inconvénient est qu'ils ne deviennent conducteurs qu'à haute température et, ainsi, ne peuvent fonctionner qu'après un chauffage préalable. Cela exige alors un dispositif plus ou moins compliqué, et l'on trouve au Conservatoire des Arts et Métiers un grand nombre de brevets relatifs à l'allumage des bâtonnets Nernst.

Après ces travaux, la question des bâtonnets Nernst se heurte, pratiquement, aux difficultés d'allumage qui viennent d'être signalées. Les expérimentateurs suivants s'attachent surtout, d'un point de vue théorique, à déterminer la nature de la conduction qui peut être soit ionique (ou électrolytique) suivant les idées de Nernst, soit au contraire électronique (ou métallique).

Mentionnons une Note de Guinchant (*C. R. Acad. Sc.*, t. 134, 1902)

sur la résistivité des sulfures métalliques, une Note de Van Aubel (*C. R. Acad. Sc.*, t. 135, 1902) sur la résistivité électrique aux basses températures de corps peu conducteurs (pyrite, sulfure de plomb), et un travail de Streintz (*Ann. d. Physik*, 1902) sur la conductibilité des poudres comprimées, oxydes et sulfures. Selon Streintz, en général, ce sont surtout les substances de couleur foncée qui sont conductrices à la température ordinaire, et, d'après ses expériences concernant différents oxydes d'un même métal, la conductibilité augmente avec le degré d'oxydation dans les cas qu'il a examinés. En outre, pour cet auteur, le signe du coefficient de température est le même pour les oxydes et pour les métaux.

Bose (*Ann. d. Phys.*, 1902) étudie les effets du passage du courant continu à travers un bâtonnet Nernst, dans l'air et dans le vide. Dans le vide, il parvient à obtenir à la cathode un dépôt métallique. Il y a donc dissymétrie des électrodes, mais les lois ordinaires de l'électrolyse ne paraissent pas quantitativement applicables. Bose signale, de plus, le phénomène remarquable de la lueur bleue lorsque, dans le vide, le bâtonnet est porté à l'incandescence.

Horton (*Phil. Mag.*, 1906) publie une étude sur la conductibilité des oxydes métalliques, étude qui a pour but de déterminer la nature de cette conductibilité, considérée par Nernst comme essentiellement électrolytique. Il utilise les oxydes sous forme de plaques entre électrodes plates de platine. Pour la chaux, il recherche si la courbe conductibilité-température peut être représentée par une loi analogue à celle concernant l'émission d'électrons par un corps chaud

$$n = a T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}$$

(n , nombre d'électrons; T , température absolue; a et b , constantes), auquel cas, selon lui, la conduction serait électronique. Cette représentation est, en effet, possible jusqu'à 1100°, et au-dessus de cette température, Horton attribue l'écart qui se produit à une action chimique du platine des électrodes sur la chaux. Cet auteur examine, après la chaux, la baryte, la magnésie, le trioxyde de bismuth, l'oxyde cuivrique, le peroxyde de sodium et le quartz. Pour tous ces oxydes, il étudie l'électrolyse par courant continu et la force contre-électromotrice de polarisation. Sa conclusion est que, con-

trairement aux idées de Nernst, la conduction est électronique pour la plus large part.

Kœnigsberger (KœNIGSBERGER et REICHENHEIM, *Physik. Zeitsch.*, 1906, et KœNIGSBERGER et SCHILLING, *Ann. d. Physik*, 1910), après avoir constaté que dans un certain nombre de cristaux, parmi lesquels la magnétite, il ne pouvait mettre en évidence ni courant de polarisation, ni trace d'électrolyse aux électrodes, rejette également l'hypothèse de Nernst d'une conduction électrolytique. Il indique, dans chaque cas particulier, l'existence d'un minimum de la résistance pour une certaine température, minimum qu'il attribue à une dissociation de l'atome ou de la molécule. Selon les idées de Kœnigsberger, dans les oxydes et sulfures, le transport de l'électricité s'effectue par électrons, tandis qu'elle s'effectue par ions dans les combinaisons solides de caractère salin; et pour tous les corps solides, la résistance électrique est reliée à la température par une loi représentable à l'aide d'une formule

$$R = R_0(1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{\frac{\gamma}{t + 273}}.$$

Enfin Dœlter (*Zeitschr. für anorg. Chem.*, 1910, et *Monatsheft für Chem.*, 1910), après avoir examiné une série de minéraux dont la magnétite, la cassitérite et le rutile, conclut comme Kœnigsberger à une conduction électronique, mais admet toutefois aux températures élevées la possibilité d'une conduction ionique.

Le présent travail a pour but l'étude de la conductibilité d'un certain nombre d'oxydes métalliques et mélanges d'oxydes, et accessoirement l'étude, au point de vue spectral, de la décharge entre conducteurs de seconde classe. C'est sous la direction de M. le Professeur G. Urbain qu'il a été effectué, au Laboratoire de Chimie minérale, à la Sorbonne.

Que M. le Professeur G. Urbain veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'il m'a témoignée et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches. Je lui dois surtout d'avoir appris à connaître le véritable caractère et toute l'élévation du labeur scientifique.

Je tiens aussi à remercier vivement M. E. Urbain pour l'assistance qu'il m'a si aimablement prêtée et les appareils nombreux qu'il a bien voulu mettre à ma disposition.

Je suis également très reconnaissante à M. Boulanger, préparateur au Laboratoire de Chimie minérale, pour l'aide efficace qu'il m'a constamment apportée et l'obligeance avec laquelle il m'a permis de profiter de toutes les ressources du laboratoire.

CHAPITRE II.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ADOPTÉ.

Mise des oxydes sous forme convenable. Confection des bâtonnets.

— La principale difficulté de cette étude est d'ordre technique, elle consiste à mettre les oxydes sous une forme telle qu'il soit possible d'étudier leur conductibilité.

Certains expérimentateurs, tels que Doelter, Kœnigsberger et Schilling, opéraient sur des cristaux naturels, ils recherchaient alors des échantillons parfaitement réguliers exempts de fissures, cependant ils ne parvenaient jamais à être certains d'éviter toutes les causes d'erreur, non plus que de disposer de substances pures.

Horton utilisait les oxydes sous forme de plaques d'environ 1^{cm}² de surface et de 1^{mm} à 2^{mm} d'épaisseur, une telle plaque étant serrée entre deux robustes plaques de platine au moyen de deux baguettes de porcelaine percées d'un canal pour laisser passer le fil de connexion.

Nernst pulvérisait finement la substance à étudier et la comprimait sous forme de bâtonnet.

Avec les agglomérés, les inconvénients ne sont plus les mêmes que dans le cas des cristaux, mais toute cause d'erreur n'est pas écartée, il faut compter sur la grosseur des grains, le degré d'agglomération de la poudre, etc.

Je me suis bornée, dans cette étude, aux oxydes relativement peu fusibles. Suivant un procédé indiqué par M. le Professeur Urbain, j'ai mis les oxydes sous forme de bâtonnets, ainsi que l'avait fait Nernst.

On malaxe dans un mortier un peu de mie de pain avec très peu d'eau, et petit à petit, on incorpore l'oxyde finement pulvérisé, avec une trace de glycérine. On continue à malaxer jusqu'à avoir une pâte malléable et qui n'adhère pas au mortier. On fait ensuite passer cette pâte au travers d'une filière, à l'aide d'une presse. Au sortir de la filière, les bâtonnets sont mis quelques heures à l'étuve où ils subissent un commencement de dessiccation, ils sont ensuite

calcinés à haute température. Pendant la calcination, la matière organique est détruite et, si la chauffe a eu lieu au degré voulu, le bâtonnet est dur et parfaitement aggloméré.

La température de calcination n'est pas la même pour tous les oxydes. On a intérêt à porter l'oxyde aussi près que possible de son point de fusion, car plus la température de calcination se rapproche de ce point, plus la solidité du bâtonnet est grande. Nous retrouvons cette constatation dans un récent travail de T. von Hagen, fait à l'Institut physico-chimique de Berlin (*Zeitschr. f. Elektroch.*, t. XXV, nos 23, 24, 1^{er} décembre 1919).

Dans le cas où l'oxyde est susceptible de se réduire, il n'est plus possible d'employer le procédé d'agglomération à la mie de pain, car une réduction pourrait se produire en présence de la matière organique. C'est alors l'hydroxyde colloïdal, correspondant à l'oxyde étudié, que l'on adopte comme liant. On le prépare, en général, par précipitation du nitrate par l'ammoniaque, quand c'est possible. On choisit le nitrate de préférence aux autres sels, car on est toujours sûr de chasser la totalité de l'acide nitrique pendant la calcination. De même, il faut éviter l'emploi d'alcalis fixes qui pourraient ne plus s'éliminer complètement ensuite.

En effet, comme on le sait, le lavage d'un précipité n'est jamais absolu.

Si l'on désigne par a la quantité de liquide que retient le précipité, par b la quantité d'eau ajoutée à chaque lavage, par x_0 la concentration initiale du liquide en sels dissous et par x_1 la concentration de l'eau du premier lavage, on a

$$x_1 = \frac{a}{a + b} x_0,$$

et par récurrence, à la $n^{\text{ième}}$ opération, pour la concentration de l'eau de lavage

$$x_n = \left(\frac{a}{a + b} \right)^n x_0.$$

Théoriquement, on n'arrive donc jamais à un lavage complet, et il y a intérêt à ne faire entrer en jeu que des substances volatiles pouvant s'éliminer d'elles-mêmes au cours des opérations, sans venir altérer les mesures.

Pour dessécher l'hydroxyde au degré voulu, on l'étale sur une plaque poreuse.

Ce dernier procédé d'agglomération est plus délicat que celui de la mie de pain et présente plus de difficultés au moment du filage. Mais si l'on faisait les bâtonnets par compression, le procédé pourrait s'employer dans tous les cas avec avantage.

Mise en circuit d'un bâtonnet. — Le bâtonnet étant confectionné, pour le mettre en circuit, nous en métallisons les extrémités (sauf dans certains cas particuliers que nous verrons au cours de cette étude) au moyen d'une solution de platinage et nous confectionnons sur ce platinage un petit capuchonnage au moyen de fil de platine de 0^{mm},05 de diamètre. Le contact est ainsi parfaitement assuré.

Mesure de la conductibilité d'un bâtonnet. — La conductibilité d'un bâtonnet est obtenue au moyen d'un pont de Wheatstone, par la méthode de Kohlrausch, ainsi que l'avait fait Nernst. On sait que, dans la méthode de Kohlrausch, le courant qui circule dans les branches du pont est un courant alternatif et qu'un téléphone remplace le galvanomètre de la méthode ordinaire. Le courant alternatif qu'on utilise est celui du secondaire d'un petit vibreur, le courant primaire étant fourni par un accumulateur.

Chauffage des bâtonnets. — Les bâtonnets sont portés à haute température au moyen d'un four électrique.

Ce four consiste en une spirale de platine s'enroulant autour d'un tube réfractaire, le tout étant noyé dans un mélange réfractaire. Le courant qui circule dans le fil de platine est d'une dizaine d'ampères. Avec ce four, il n'était guère possible de dépasser une température de 1200° à 1300°, sous peine de fatiguer le fil de platine.

Le bâtonnet est placé dans le four au moyen de deux fils de platine fixés au capuchonnage et passant dans deux tuyaux de pipe.

La température du four est évaluée au moyen d'un couple thermo-électrique platine-platine rhodié, dont on place l'une des soudures aussi près que possible du bâtonnet, en évitant soigneusement le contact. Les deux fils du couple, isolés l'un de l'autre par

de l'amiante, et les deux tuyaux de pipe, contenant les fils de platine du bâtonnet, sont réunis par de la corde d'amiante, et forment ainsi, à leur base, comme une sorte de bouchon qu'il reste à poser sur le four.

Étalonnage du couple thermo-électrique. — Le couple thermo-électrique platine-platine rhodié a été étalonné au moyen des points d'ébullition : de l'eau, 100°; de la naphthaline, 218°; du soufre, 445°; et des points de fusion : du chlorure de sodium, 820°, et de l'or, 1064°.

On peut considérer la courbe reliant la température à la lecture au galvanomètre comme de forme

$$(1) \quad E = m\theta^n,$$

E étant la lecture au galvanomètre, θ la différence de température entre les soudures, et m et n des constantes. De (1), nous tirons

$$(2) \quad \log E = \log m + n \log \theta.$$

Si donc, nous traçons la courbe (2) en portant comme coordonnées $\log E$ et $\log \theta$, nous aurons une droite que nous pourrions prolonger, ce qui permettra l'extrapolation facile de la courbe (1).

Cette courbe auxiliaire (2) a été tracée au moyen des points relatifs à la naphthaline, au soufre et au chlorure de sodium. Pour l'or, l'expérience a été plus délicate, étant donnée la petite quantité de substance dont on disposait. Le point relatif à cette expérience (graduation 104,5 de cette expérience) s'est trouvé coïncider approximativement avec le point (graduation 104), calculé d'après la droite précédente.

La soudure froide, soigneusement protégée, est à la température du laboratoire. Nous avons fixé sa température à 20°.

Définition de la conductibilité d'un bâtonnet. — R étant la résistance d'un bâtonnet, exprimée en 10⁵ ohms, par définition la conductibilité c a pour expression

$$c = \frac{1}{R}.$$

Ainsi, la conductibilité 1 correspondra à 100000 ohms, la conductibilité 10 à 10000 ohms, la conductibilité 100 à 1000 ohms, etc.

La formule établie pour les conducteurs métalliques

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

(l , longueur du conducteur; s , section du conducteur; ρ , coefficient numérique) est également valable pour les bâtonnets d'oxydes.

Par exemple, à 1200°, un bâtonnet d'oxyde de cérium de 16^{mm},7 de longueur et 2^{mm},11 de diamètre aura une résistance de 995 ohms.

Un second bâtonnet d'oxyde de cérium de 24^{mm},5 de longueur et 2^{mm},22 de diamètre aura, à la même température de 1200°, une résistance de 1312 ohms.

La formule qui précède est donc applicable ici dans la mesure où il faut tenir compte des évolutions de la conductibilité des oxydes, phénomènes que nous étudierons plus loin en détail à propos d'un bâtonnet de terres rares.

Si, par conséquent, nous avons à comparer entre eux différents bâtonnets, nous pourrons tous les réduire aux mêmes dimensions. Nous choisirons généralement 10^{mm} de longueur et 2^{mm} de diamètre.

CHAPITRE III.

ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES PURS.

Nous étudierons, dans ce qui suit, la conductibilité électrique d'un certain nombre d'oxydes purs en fonction de la température, en procédant comme il vient d'être indiqué.

Nous examinerons successivement :

L'oxyde de cérium Ce O^2 ;

Le sesquioxyde de chrome $\text{Cr}^2 \text{O}^3$;

L'oxyde de nickel Ni O ;

L'oxyde cuivrique Cu O ;

L'acide titanique Ti O^2 ;

Les oxydes de manganèse $\text{Mn}^3 \text{O}^4$ et Mn O ;

Les oxydes d'étain Sn O^2 et Sn O ;

Les oxydes de fer $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ et $\text{Fe}^3 \text{O}^4$;

L'oxyde de zinc Zn O ;

L'oxyde de cadmium Cd O .

Oxyde de cérium Ce O^2 .

Matière première. — Le seul oxyde du groupe des terres rares, dont j'aie pu disposer en quantité suffisante pour une étude de ce genre, est l'oxyde de cérium.

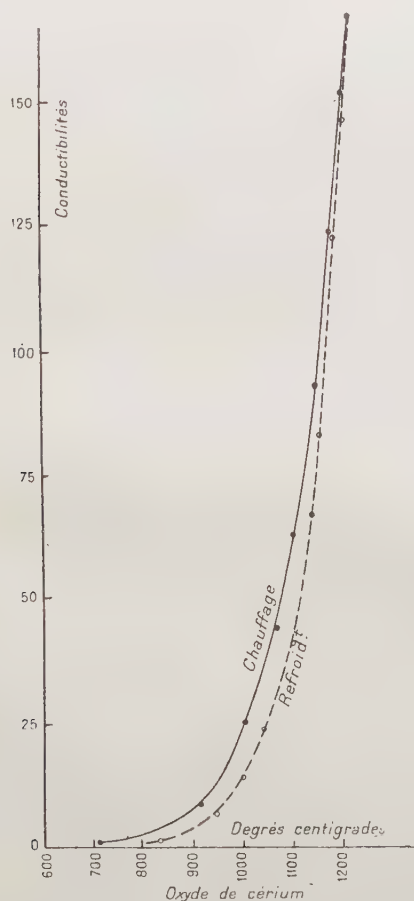
M. le Professeur Urbain a bien voulu mettre à ma disposition une solution concentrée de nitrate de cérium, absolument limpide et reconnue exempte d'impuretés par examen du spectre d'absorption. A l'aide d'ammoniaque, j'ai précipité l'hydroxyde de cérium et, après dessiccation et calcination modérée, j'ai obtenu une poudre jaune serin relativement dense et peu fusible, devenant sensiblement blanche après une calcination énergique.

Confection des bâtonnets. — Ce O^2 étant un oxyde suffisamment stable, les bâtonnets ont été confectionnés au moyen de mie de pain et de glycérine comme liants. Il faut porter ensuite ces bâtonnets à une température élevée jusqu'à ce que leurs dimensions

demeurent invariables. On les met en circuit de la manière qui a été précédemment décrite. On peut métalliser les extrémités avec une solution de platinage avant de les recouvrir du petit capuchonnage en fil de platine.

Résultats expérimentaux. — Une vingtaine d'expériences ont porté sur différentes baguettes d'oxyde de cérium. Elles ont toutes donné des résultats concordants qui sont représentés par le gra-

Fig. 1.



phique ci-dessus (*fig. 1*), où les températures sont portées en abscisses et les conductibilités en ordonnées.

C'est vers 700° que commence à être appréciable, au pont de Wheatstone, la conductibilité des baguettes. La conductibilité croît à partir de ce moment, et la courbe conductibilité-température est d'allure parabolique sans aucune singularité dans les limites de température de l'expérience. Vers 1100° , la courbe devient sensible-

ment rectiligne. $\frac{d\frac{1}{c}}{dt}$ sera la quantité désignée habituellement sous le nom de *coefficient de température*, en se rapportant aux unités convenables. On voit que $\frac{d\frac{1}{c}}{dt}$ est négatif, contrairement à ce qui se passe pour les métaux, et conformément à ce qui a lieu pour le charbon et pour les liquides électrolytes.

Nous donnons ici les principaux résultats numériques de l'expérience et la courbe représentative.

Principaux résultats expérimentaux.

Bâtonnet ramené aux dimensions (longueur, 10^{mm} ; diamètre, 2^{mm}).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
$^{\circ}$		$^{\circ}$	
710.....	1,35	1200.....	147
820.....	3,74	1180.....	122,8
910.....	8,37	1150.....	83,0
1000.....	25,0	1130.....	67,5
1065.....	44,0	1095.....	41,3
1100.....	63,7	1040.....	24,3
1145.....	93,2	1000.....	14,7
1175.....	123,8	945.....	7,21
1200.....	151,4	830.....	1,40
1210.....	168,0		

Nous avons tracé la courbe correspondant au chauffage et la courbe correspondant au refroidissement. Ces deux courbes ne coïncident pas, la courbe de descente est toujours au-dessous de la courbe de montée, et le phénomène s'est reproduit dans toute la série d'expériences. C'est ce que nous appellerons une *rémanence inverse*. Je n'ai pas réussi à faire disparaître cet effet par une chauffe plusieurs heures.

A la température ordinaire, CeO_2 fonctionne pratiquement comme diélectrique. Si l'on veut faire passer le courant du secteur dans une baguette ou faire éclater un arc entre deux crayons, il faut

commencer par chauffer fortement l'oxyde, au moyen d'un bec Bunsen, par exemple.

Sesquioxyde de chrome Cr^2O^3 .

J'ai eu à ma disposition du nitrate de chrome que j'ai précipité par l'ammoniaque. J'ai fait bouillir longtemps avec NH^3 ; dans ces conditions, la précipitation est totale. J'ai séché et calciné l'hydrate obtenu, et j'ai eu le sesquioxyde sous forme de poudre très fine. Les bâtonnets faits à la mie de pain et à la glycérine ont besoin d'une calcination énergique pour être solides. Remarquons que le point de fusion du sesquioxyde est très élevé.

La conductibilité de Cr^2O^3 est appréciable au pont de Wheatstone dès 300° , puis la courbe monte relativement assez lentement. Vers 1200° , la conductibilité de Cr^2O^3 et celle de CeO^2 sont à peu près du même ordre; mais si la température s'élève, la conductibilité de CeO^2 dépasse rapidement celle de Cr^2O^3 , à l'inverse de ce qui se passait pour les températures plus basses. En étudiant la conductibilité à la descente, on a des effets assez irréguliers, en général une rémanence dans les deux sens.

Nous donnons ici les résultats numériques avec le graphique représentatif (*fig. 2*) :

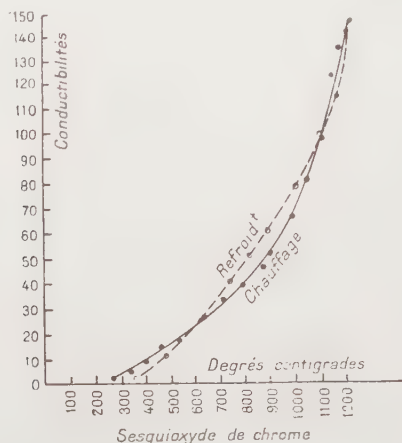
Principaux résultats expérimentaux.

Bâtonnet ramené aux dimensions (longueur, 10^{mm} ; diamètre, 2^{mm}).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
275°	1,06	1170°	134,0
345°	3,90	1200°	144,0
400°	9,70	1215°	147,0
440°	15,70	1155°	114,7
525°	16,0	1090°	99,2
625°	26,2	1000°	78,9
710°	33,8	900°	60,4
800°	39,4	825°	50,8
880°	47,75	750°	40,1
920°	50,5	600°	22,4
1000°	66,8	475°	10,75
1100°	80,8	345°	2,48

Étant donnée la température peu élevée à laquelle apparaît une conductibilité mesurable, il suffit de chauffer modérément un bâtonnet de sesquioxyde de chrome pour pouvoir y faire passer le

Fig. 2.



courant du secteur, et il y a assez de stabilité par suite de la petitesse du coefficient de température. L'arc s'allume en chauffant un peu les crayons et se rallume spontanément par simple contact, quand les crayons sont encore tièdes.

Oxyde de nickel NiO .

J'ai fait, avec l'oxyde de nickel, deux sortes de bâtonnets. Pour les premiers, j'ai eu à ma disposition un sel de nickel que j'ai précipité par l'ammoniaque, j'ai obtenu ainsi l'hydroxyde dont j'ai gardé une partie comme liant. J'ai calciné le reste et j'ai malaxé le tout ensemble.

Pour la seconde série de bâtonnets, j'ai eu à ma disposition du carbonate de nickel que j'ai calciné. Après une première calcination au creuset de porcelaine sur bec Bunsen, l'oxyde était noir, il est devenu vert en calcinant fortement dans un four à gaz à flamme tournante. Ces bâtonnets ont été agglomérés à la mie de pain et à la glycérine.

Les bâtonnets de l'une et de l'autre série se sont montrés iden-

tiques. Tous doivent être calcinés très énergiquement et sont alors d'une grande solidité.

La conductibilité commence à être appréciable entre 500° et 600°. La courbe représentative (fig. 3) est donnée ci-dessous avec le

Fig. 3.

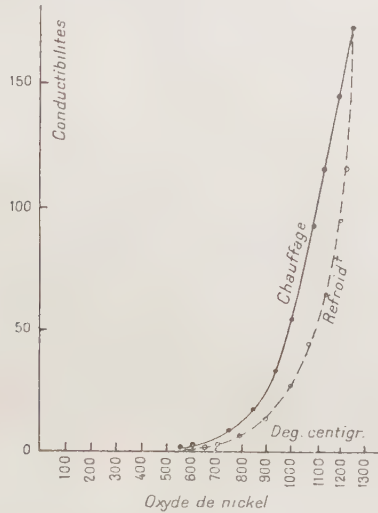


Tableau numérique correspondant, elle a la forme parabolique très régulière qui est propre aux oxydes. La rémanence est inverse.

Principaux résultats numériques.

Bâtonnet (longueur, 10^{mm}, 0; diamètre, 2^{mm}, 30).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
560.....	0,72	1200.....	95,0
605.....	2,22	1140.....	63,4
750.....	9,77	1070.....	45,3
860.....	17,65	1000.....	28,8
945.....	33,0	900.....	14,7
1005.....	55,6	795.....	8,35
1100.....	92,4	700.....	4,08
1145.....	114,3	635.....	1,99
1200.....	144,6	590.....	0,62
1245.....	172,0		

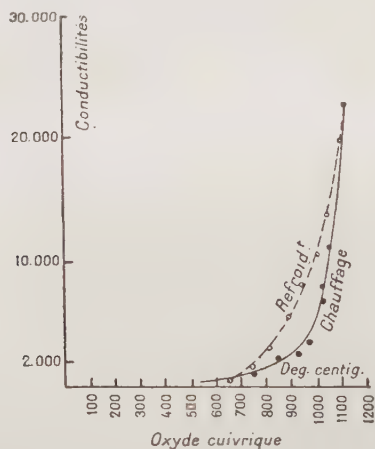
Le courant du secteur passe facilement dans l'oxyde de nickel après chauffage préalable du bâtonnet. De même, il est possible d'obtenir dans ces conditions l'arc à l'oxyde de nickel. A l'aide d'un transformateur établissant une différence de potentiel de 1000 volts entre les électrodes, l'intensité du courant étant 0,5 ampère, j'ai obtenu un arc s'allumant presque spontanément sans chauffage auxiliaire. L'arc à l'oxyde de nickel est relativement fixe malgré une volatilisation de la substance.

Oxyde cuivrique CuO .

J'ai disposé d'oxyde purifié dont j'ai pu faire des bâtonnets à la façon habituelle : mie de pain et glycérine. J'ai calciné avec précaution, de façon à ne pas atteindre le point de fusion, relativement bas. Les bâtonnets sont solides.

Il était possible de craindre, dans cette expérience, une dissociation de l'oxyde à température élevée et j'avais effectivement observé, lors d'expériences préliminaires dans un four à gaz, la formation

Fig. 4.



d'oxyde cuivreux. Mais, en dernier lieu, avec le four électrique dont je disposais, le milieu où se trouvait le bâtonnet était suffisamment oxydant pour empêcher toute réduction.

Le bâtonnet observé a 10^{cm},0 de longueur et 2^{mm},07 de diamètre. Sa conductibilité est appréciable au pont de Wheatstone au-dessus de 200°. Elle est constamment croissante et très rapidement au-dessus de 1000°.

La première expérience, dont les résultats numériques et la courbe représentative sont donnés ci-dessous, n'a été poussée que jusqu'à 1100° afin de pouvoir observer les conductibilités au refroidissement (*fig. 4*). Il y a rémanence directe, l'oxyde est plus conducteur à la descente qu'à la montée.

Principaux résultats numériques.

Bâtonnet (longueur, 10^{mm},0; diamètre, 2^{mm},07).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
210..... ^o	0,765	1120..... ^o	22650
320.....	7,82	1050.....	16380
420.....	39,5	1000.....	10520
525.....	151	945.....	8020
600.....	331,5	900.....	5700
750.....	1050	825.....	3055
850.....	2150	750.....	1615
915.....	2710	645.....	517
980.....	3700	515.....	85,5
1025.....	8060	380.....	9,42
1100.....	19400	265.....	0,948

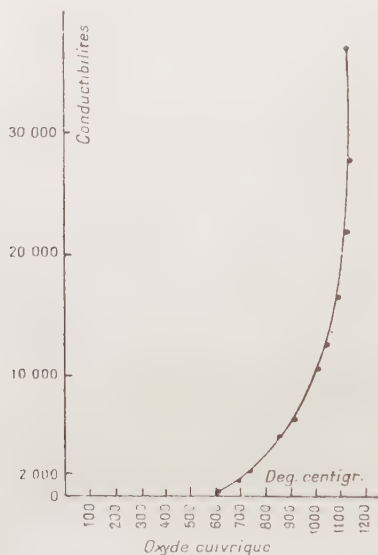
La deuxième expérience (*fig. 5*) a été faite en vue de suivre la conductibilité jusqu'au point de fusion de l'oxyde. Ainsi que le montre la courbe, la conductibilité augmente régulièrement jusqu'à la fusion. Au moment où la fusion s'est produite, le pyromètre marquait 1150°, ce qui, vu l'approximation qu'on peut obtenir avec le couple, est tout à fait d'accord avec les Tables de Ch. Marie donnant 1148°

La courbe relative à Cu O est régulière et n'indique aucune dissociation de l'oxyde.

Tant que la température reste basse, la conductibilité de l'oxyde cuivrique n'augmente pas très vite, elle croît surtout rapidement

quand on approche du point de fusion. Cela explique que, lorsqu'on veut faire passer le courant du secteur dans un bâtonnet d'oxyde cuivrique, le bâtonnet ne s'allume pas spontanément, il faut chauffer d'abord, même si une résistance petite est seule en série avec l'oxyde. Mais, dès que le courant passe, le bâtonnet ne tarde pas à fondre, car la température de 1150° est rapidement atteinte.

Fig. 5.



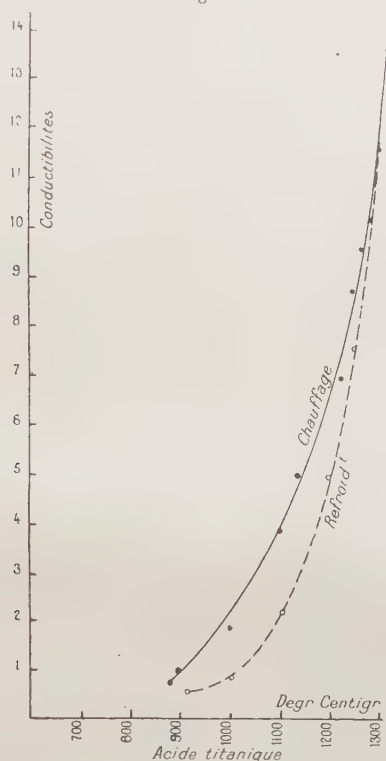
Pour obtenir l'arc à l'oxyde cuivrique, il faut d'abord chauffer les crayons, l'arc se produit ensuite avec beaucoup d'intensité, mais il est de très courte durée, étant donnée la fusibilité des crayons. Il y a volatilisation intense.

L'oxyde cuivrique fondu a été étudié jusqu'à une température de 1038° par Horton (*Phil. Mag.*, 1906). Cet auteur trouve une courbe régulière sans singularité. Il constate, en outre, qu'un courant continu, envoyé à travers l'oxyde, diminue lentement d'intensité; le passage du courant a donc pour effet d'augmenter la résistance de l'oxyde. Cependant Horton ne peut mettre en évidence aucune polarisation et il en conclut que la conduction de l'électricité à travers l'oxyde cuivrique n'est pas accompagnée d'électrolyse.

Acide titanique TiO_2 .

J'ai eu à ma disposition de l'acide titanique parfaitement blanc. Les bâtonnets ont pu se confectionner très aisément à la mie de

Fig. 6.



pain et à la glycérine. Pour qu'ils soient solides, il faut les calciner à haute température. J'ai utilisé dans ce but un four à gaz à flamme tournante. Dans ces conditions, les bâtonnets sont jaunes en sortant du four, ce qui paraît normal pour l'acide titanique fortement chauffé, et ils ont subi une contraction notable.

Ces bâtonnets sont très peu conducteurs. Le pont de Wheatstone ne décèle rien avant les environs de 900°. La conductibilité reste ensuite relativement très petite (à la limite de sensibilité de l'appar-

reil de mesures). La courbe conductibilité-température est la courbe normale des oxydes. Cette courbe est donnée (fig. 6) avec, ci-dessous, le Tableau des principaux résultats numériques.

Principaux résultats numériques.

Bâtonnet (longueur, 10^{mm}, 5; diamètre, 1^{mm}, 83).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
885 ⁰	0,72	1300 ⁰	11,5
900.....	0,96	1270.....	9,5
1000.....	1,78	1245.....	7,5
1100.....	3,80	1200.....	4,88
1140.....	4,86	1140.....	3,12
1225.....	6,86	1100.....	2,18
1280.....	10,08	1000.....	0,80
1320.....	13,6	915.....	0,51

Dœlter (*Monatsheft für Chemie*, 1910) a étudié le rutile et arrive à des résultats analogues.

Oxydes de manganèse.

Oxyde salin Mn³O⁴. — J'ai eu à ma disposition du nitrate de manganèse relativement pur, ne contenant qu'une trace de fer visible au sulfocyanure de potassium. Je l'ai purifié en le faisant cristalliser et en rejetant les eaux-mères. J'ai dissous les cristaux, et après précipitation de la solution par l'ammoniaque, j'ai obtenu de l'hydroxyde de manganèse, lequel séché, puis calciné, a donné de l'oxyde salin Mn³O⁴. Les bâtonnets se font sans difficulté à la mie de pain et à la glycérine, et sont très solides après calcination. Le point de fusion de Mn³O⁴ est relativement peu élevé.

La conductibilité commence à être appréciable au pont de Wheatstone vers 600⁰. La courbe est parfaitement régulière, elle devient sensiblement rectiligne à partir de 1200⁰, le coefficient de température étant relativement grand.

Dans toutes les expériences, il y a eu rémanence dans les deux sens, le point de croisement étant au-dessus de 1000⁰.

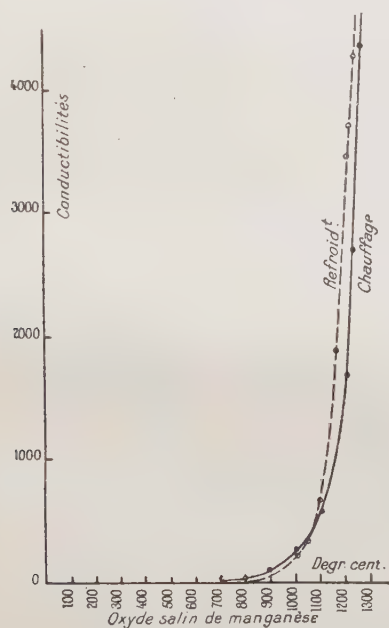
Le Tableau numérique et le graphique ci-après (fig. 7) sont relatifs à un bâtonnet ramené aux dimensions de 10^{mm} de longueur et de 2^{mm} de diamètre.

Principaux résultats expérimentaux.

Bâtonnet ramené aux dimensions (longueur, 10^{mm}; diamètre, 2^{mm}).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
°		°	
535.....	1,45	1210.....	3450
605.....	5,71	1175.....	1860
700.....	20,0	1100.....	674
795.....	44,8	1050.....	384
900.....	128	1000.....	220
1000.....	255	900.....	89,3
1100.....	586	805.....	32,9
1210.....	1690	695.....	8,96
1280.....	4360	560.....	1,56

Fig. 7.



L'oxyde salin Mn^3O_4 est donc relativement très conducteur à température élevée. Pour faire passer le courant du secteur dans un bâtonnet de Mn^3O_4 , il faut d'abord chauffer l'oxyde qui ne devient conducteur qu'à une certaine température, comme nous l'avons vu.

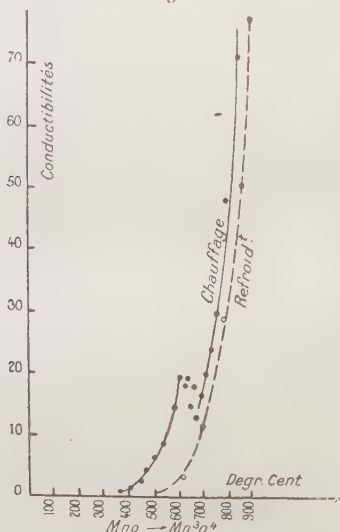
Si l'on n'a pas soin de mettre dans le circuit une résistance apprê-

ciable, le bâtonnet ne tarde pas à fondre; nous avons constaté, en effet, que le coefficient de température de $Mn^3 O^4$ est grand et son point de fusion peu élevé. Pour que l'arc à l'oxyde salin puisse s'établir, il faut chauffer énergiquement les crayons. L'arc se produit ensuite très facilement, mais les extrémités des crayons fondent en même temps que de l'oxyde se volatilise. Les crayons s'usent rapidement.

Protoxyde de manganèse $Mn O$. Transformation $Mn O \rightarrow Mn^3 O^4$.
— J'ai eu à ma disposition du protoxyde de manganèse purifié. J'ai confectionné des bâtonnets à la mie de pain et à la glycérine, et en les faisant calciner au sein de poudre de $Mn^3 O^4$, ils ne s'oxydaient pas.

J'ai examiné un bâtonnet de protoxyde à la manière habituelle.

Fig. 8.



La conductibilité de $Mn O$ est perceptible environ 100° plus tôt que celle de $Mn^3 O^4$ dans les mêmes conditions. A mesure que s'élève la température, la conductibilité augmente suivant une courbe parfaitement régulière jusqu'aux environs de 600°. A ce moment, les mesures deviennent irrégulières, la conductibilité baisse et ne recommence à augmenter régulièrement qu'aux environs de 700°.

Nous avons alors la courbe de l'oxyde salin, que nous avons également tracée au refroidissement (après chauffage jusqu'à 1200°). La figure ci-contre représente ces résultats (*fig. 8*).

De cette expérience, nous pouvons conclure que :

1° Dans les limites de température où la comparaison a pu être faite, le protoxyde MnO est plus conducteur que l'oxyde salin Mn^3O_4 ;

2° Dans l'air, l'oxydation se fait aux environs de 600°. Naturellement cette température dépend des conditions de l'expérience, et il est à présumer qu'elle pourrait être différente dans un autre four.

Oxydes d'étain.

Oxyde stannique SnO_2 . — J'ai eu à ma disposition de l'oxyde stanneux purifié. Par calcination à l'air, j'ai obtenu de l'oxyde stannique SnO_2 parfaitement blanc.

Les bâtonnets s'agglomèrent bien au moyen de mie de pain et de glycérine, ils sont très solides.

La conductibilité de l'oxyde stannique n'est pas très grande, elle n'est pas observable au pont de Wheatstone au-dessous de 800°.

Nous avons ci-dessous, avec le graphique représentatif (*fig. 9*), les résultats numériques relatifs à un bâtonnet de 14^{mm},0 de longueur et 2^{mm},58 de diamètre. L'allure de la courbe est parfaitement régulière, il y a un peu moins de conductibilité à la descente qu'à la montée (rémanence inverse).

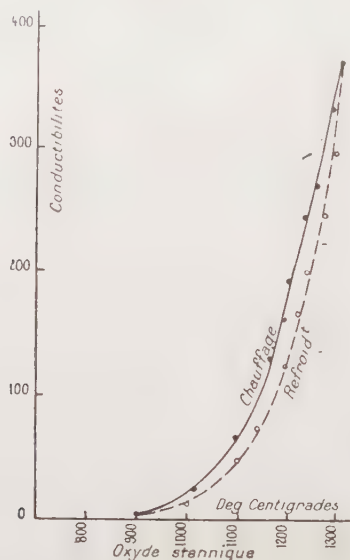
Principaux résultats expérimentaux.

Bâtonnet (longueur, 14^{mm},0; diamètre, 2^{mm},58).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
805 ⁰	0,65	1300 ⁰	295
900.....	4,12	1275.....	243,5
1015.....	23,9	1240.....	200,0
1100.....	66,1	1225.....	164,5
1165.....	114,2	1200.....	125,5
1200.....	162,0	1140.....	74,4
1240.....	243,5	1100.....	50,0
1265.....	267,5	1000.....	14,55
1300.....	329	900.....	3,74
1320.....	369	785.....	0,57

La cassitérite, bioxyde d'étain naturel, a été étudiée par Dælder (*Monatsheft für Chemie*, 1910). Cet auteur, dans le but d'être ren-

Fig. 9.



seigné sur la nature de la conduction électrique à travers ce minéral, observa les effets du passage du courant continu et ne remarqua dans ces conditions aucune polarisation de l'oxyde.

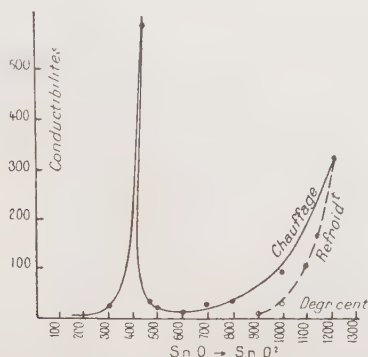
Oxyde stanneux Sn O . — J'ai confectionné des bâtonnets d'oxyde stanneux à l'aide de mie de pain et de glycérine, et je les ai fait calciner au sein d'oxyde stanneux pulvérulent, de façon à éviter l'oxydation.

L'oxyde stanneux est conducteur plus tôt que l'oxyde stannique, sa conductibilité est perceptible au pont de Wheatstone dès 150°. A partir de 300°, sa conductibilité augmente très rapidement. Entre 400° et 500°, il y a une chute brusque, c'est le moment où l'oxydation commence dans les conditions de l'expérience. La courbe descend rapidement, puis remonte et devient régulière aux environs de 1000° : c'est alors la courbe de l'oxyde stannique que nous avons suivie ensuite à la descente.

Cette expérience nous montre que Sn O est plus conducteur que

Sn O². Au refroidissement, la conductibilité du bâtonnet n'est plus appréciable au-dessous de 800°..

Fig. 16.



Il est entendu que le graphique ci-dessus est relatif aux conditions expérimentales réalisées et, en particulier, au four qui a été employé. Avec d'autres dispositifs, il serait possible d'obtenir une oxydation moins brusque, s'effectuant en plusieurs temps par exemple, mais l'allure générale du phénomène ne serait pas changée.

Oxydes de fer.

Oxyde ferrique Fe² O³. — J'ai eu à ma disposition de l'oxyde ferrique dont j'ai pu faire des bâtonnets à la manière habituelle, au moyen de mie de pain et de glycérine. Je les ai calcinés avec précaution, en les plaçant à l'intérieur d'une nacelle dans un four à gaz à tube horizontal où circulait un courant d'air. En procédant ainsi, toute réduction est évitée. Les bâtonnets sont d'une solidité moyenne.

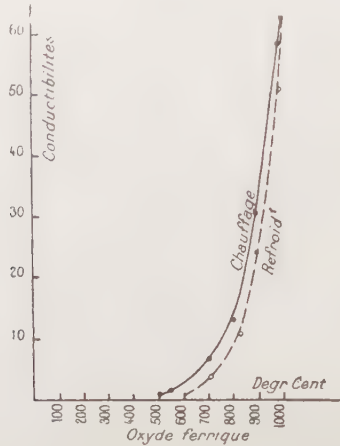
Il ne peut être question de platiniser les bâtonnets à leurs extrémités, car, à la température à laquelle il faudrait les soumettre, l'oxyde ferrique n'est pas stable. Néanmoins, il est possible d'obtenir un contact excellent entre l'oxyde et le capuchonnage de platine.

Ce n'est qu'au-dessus de 500° qu'on peut mesurer une conductibilité appréciable au pont de Wheatstone. La conductibilité croît ensuite régulièrement, la courbe étant la courbe normale des

oxydes. L'oxyde ferrique est peu conducteur. A 1000°, le bâtonnet en expérience (8^{mm},0 de longueur, 2^{mm},08 de diamètre) avait encore une résistance supérieure à 10000 ohms.

La courbe de descente (fig. 11) est aussi parfaitement régulière, elle est un peu au-dessous de la courbe de montée (rémanence inverse).

Fig. 11.



Principaux résultats expérimentaux.

Bâtonnet (longueur, 8^{mm},0; diamètre, 2^{mm},08).

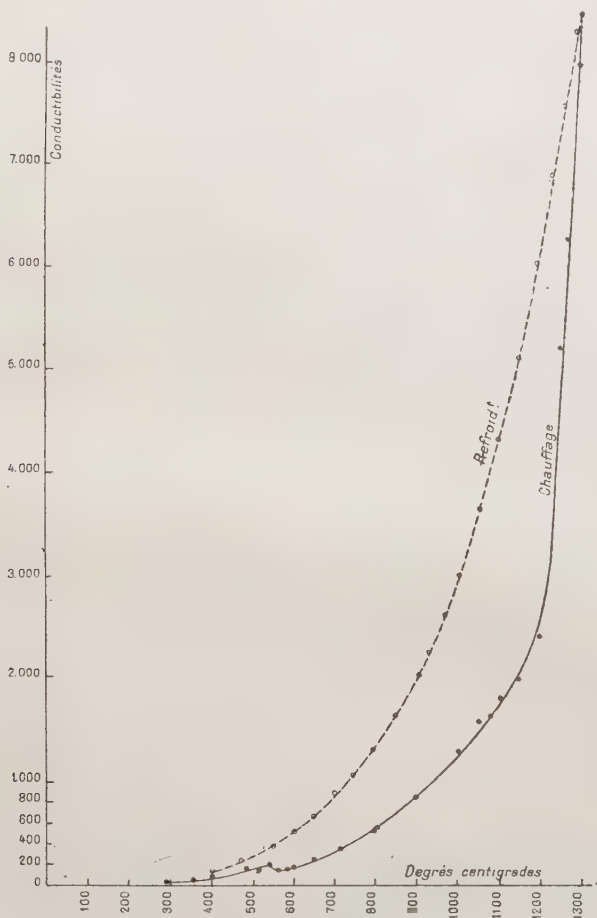
Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
515..... ⁰	0,64	1000..... ⁰	51,6
550.....	1,05	900.....	24,15
700.....	6,99	815.....	11,82
805.....	14,26	700.....	4,08
900.....	31,3	600.....	1,02
1000.....	58,5	570.....	0,68
1015.....	62,0		

La conductibilité du fer oligiste a été étudiée par Kœnigsberger et Reichenheim (*Physik. Zeitschr.*, 1906).

Oxyde magnétique Fe³ O⁴. — J'ai obtenu l'oxyde magnétique en calcinant l'oxyde ferrique à haute température, au four à gaz à flamme tournante. En effet, pour que la réduction soit complète,

il est nécessaire que la calcination soit énergique. Selon P. Weiss (*Journal de Physique*, 1910), il faut même dépasser le point de fusion de l'oxyde, fixé par P. Curie à 1377°. Après cette calcination, la pulvérisation de l'oxyde est longue et pénible. L'agglomération se fait à la mie de pain. Les bâtonnets sont très solides, ils sont attirés par l'aimant.

Fig. 12.



Oxyde magnétique de fer.

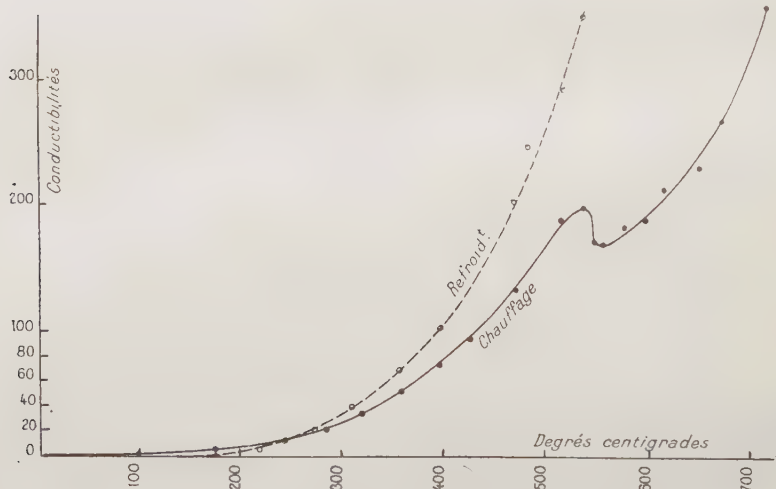
L'oxyde magnétique est beaucoup plus conducteur que l'oxyde ferrique.

La courbe de conductibilité à la montée présente un changement d'allure entre 500° et 600°, qu'il est malaisé de situer plus exactement. Ce changement d'allure correspond au point de Curie, température à laquelle le minéral naturel de magnétite perd son magnétisme. L'expérience a été poussée jusqu'au-dessus de 1300° (*fig. 12*). A part le point de Curie, aucune autre singularité n'a été observée. Au refroidissement, le point de Curie n'est plus visible et il y a une rémanence marquée.

Kœnigsberger et Schilling (*Ann. der Phys.*, t. XXXII, 1910) ont étudié des cristaux naturels de magnétite. Ils n'ont pu trouver, avec leurs divers échantillons, des résultats comparables à moins de 40 pour 100; cependant, toutes leurs courbes ont même allure. Ces auteurs signalent l'existence possible d'un minimum de la résistance vers 220°, et situent le point de Curie à 530°.

Rappelons que Curie (Thèse, 1895) fixe cette température à 535° par des mesures de susceptibilités magnétiques et que Weiss la fixe à 580°, à la fois par des mesures de magnétisme et par des mesures de chaleurs spécifiques, ces deux espèces de mesures venant se recouper mutuellement.

Fig. 13.



Oxyde magnétique de fer, région du point de Curie.

Nous avons ci-après les principaux résultats d'expérience. Le graphique 12 représente l'expérience tout entière relative à

l'oxyde magnétique jusqu'à 1300°. Le graphique 13 représente, à une plus grande échelle, la région du point de Curie.

Résultats numériques.

Bâtonnet (longueur, 5^{mm}, 0; diamètre, 2^{mm}, 05).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
Ordinaire...	1,21	1320 ⁰	8530
100°.....	3,80	1300.....	8340
175.....	9,25	1265.....	7610
245.....	16,50	1240.....	6750
285.....	26,6	1200.....	6090
320.....	36,6	1175.....	5570
360.....	55,3	1145.....	5160
400.....	76,1	1120.....	4670
430.....	96,5	1100.....	4370
475.....	136,3	1075.....	4050
515.....	187,0	1050.....	3670
540.....	198,5	1025.....	3370
550.....	168,8	1000.....	3030
560.....	168,0	965.....	2620
580.....	180,8	925.....	2280
600.....	190,0	900.....	2060
615.....	214	870.....	1805
655.....	252	845.....	1640
675.....	272	825.....	1520
720.....	360	795.....	1337
770.....	425	750.....	1050
805.....	563	700.....	895
850.....	656	655.....	710
900.....	835	615.....	597
925.....	1010	600.....	500
965.....	1140	560.....	409
1000.....	1323	540.....	354
1025.....	1510	515.....	294
1050.....	1590	485.....	247
1075.....	1674	470.....	206
1100.....	1827	440.....	134
1120.....	1960	400.....	105,4
1145.....	2000	360.....	69,0
1180.....	2210	310.....	40,1
1200.....	2420	275.....	20,9
1245.....	5240	220.....	8,70
1265.....	6300	175.....	3,45
1300.....	8000	125.....	1,39

RÉACTION $3 \text{Fe}^2 \text{O}^3 \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^3 \text{O}^4 + \text{O}$. — 1° *Calcination éner-*
gique de l'oxyde ferrique. — On sait qu'à température élevée on a
 la réaction

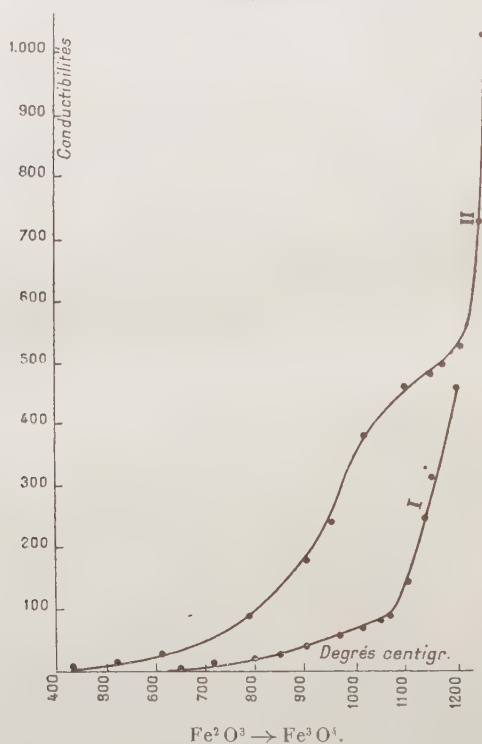


L'oxyde ferrique est réduit à l'état d'oxyde magnétique.

Étant donnée la grande différence de conductibilité des deux
 oxydes, il devait être possible de mettre en évidence cette transfor-
 mation en étudiant la courbe conductibilité-température tracée
 jusqu'au delà du point de transformation (expérience faite avec
 M. E. Urbain).

Prenons donc un bâtonnet d'oxyde ferrique et chauffons-le pro-

Fig. 14.



gressivement (graphique 14, courbe I). Vers 1070°, dans les condi-
 tions de l'expérience, la courbe change d'orientation et son coeffi-

cient angulaire augmente brusquement. En sortant, à 1200°, le bâtonnet du four, on constate qu'il a sensiblement noirci.

La transformation avait évidemment commencé, mais elle était loin d'être totale. Nous avons vu plus haut que cette transformation ne peut être complète que par une calcination à une température dépassant celle du point de fusion.

Pour mettre en évidence le commencement de réduction qui s'était produit, j'ai remis le même bâtonnet en expérience et, ainsi qu'il fallait s'y attendre, je lui ai trouvé une conductibilité bien supérieure à celle que montrait la première observation, une partie de l'oxyde ferrique est alors transformée en oxyde magnétique. La courbe II (*fig. 14*) a la forme parabolique normale jusqu'aux environs de 1070°; à ce moment, elle s'infléchit puis se redresse, cette dernière partie étant la suite exacte de la partie correspondante de la courbe I, comme on peut le voir sur le diagramme d'ensemble des courbes I et II.

Dans les conditions de l'expérience, la transformation $\text{Fe}^2\text{O}^3 \rightarrow \text{Fe}^3\text{O}^4$ s'effectue donc au-dessous de 1100°.

2° Arc à l'oxyde magnétique. — D'après la courbe de conductibilité de l'oxyde magnétique, nous voyons que cet oxyde pourra être traversé spontanément par le courant électrique, celui du secteur par exemple, sans aucune chauffe préalable. Le coefficient de température de l'oxyde magnétique étant notable en valeur absolue, l'incandescence du bâtonnet est facilement atteinte, et elle peut être maintenue en réglant au moyen d'un rhéostat.

Si cette résistance, mise en série, est insuffisante, la température croît avec une grande rapidité, le point de fusion de l'oxyde est atteint et le bâtonnet se divise en deux parties entre lesquelles jaillit un arc. L'arc jaillit encore lorsque les électrodes sont éloignées de 1^{cm}, les extrémités des électrodes fondent.

Si nous faisons éclater l'arc entre deux crayons d'oxyde magnétique, à l'intérieur d'une éprouvette de verre, nous constatons sur les parois de cette éprouvette un dépôt d'oxyde ferrique, tandis qu'à l'intérieur de l'éprouvette se sont formées des vapeurs nitreuses.

Il faut admettre qu'il y a eu dans l'arc volatilisation d'oxyde magnétique et que les fines particules d'oxyde magnétique se sont oxydées au contact de l'air, en refroidissant.

Il faut conclure de là que la réaction $3 \text{Fe}^2 \text{O}^3 \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^3 \text{O}^4 + \text{O}$ est réversible. Cependant, tandis que la réduction de $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ se fait avec facilité, l'oxydation de $\text{Fe}^3 \text{O}^4$ ne peut se faire que sur des particules extrêmement ténues, les actions de surface étant alors considérables.

Oxyde de zinc Zn O .

J'ai eu à ma disposition de l'oxyde du commerce contenant un peu de fer visible au sulfocyanure de potassium. J'ai attaqué l'oxyde par l'acide nitrique et j'ai fait cristalliser plusieurs fois le nitrate dans l'acide nitrique jusqu'à ce que le fer ait à peu près disparu. Il ne restait plus qu'à passer au nitrate à l'oxyde.

Il ne peut être question de confectionner les bâtonnets de Zn O à l'aide d'un liant organique quelconque à cause de la grande facilité de réduction de Zn O . Si, en effet, on procède ainsi, la matière organique réduit Zn O en Zn au début de la calcination et, à une température plus élevée, Zn bout et fait éclater les bâtonnets. J'ai donc eu recours, cette fois, au procédé qui consiste à utiliser l'hydroxyde comme liant.

Pour passer du nitrate à l'hydroxyde, j'ai précipité par l'ammoniaque en quantité insuffisante, et non par des alcalis fixes qui auraient pu ne pas s'éliminer ensuite assez complètement, et venir fausser les mesures de conductibilité.

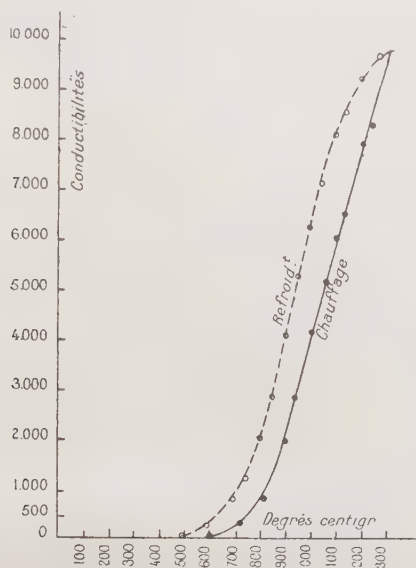
L'hydroxyde qui doit être transformé en oxyde est séché et calciné comme d'ordinaire. L'hydroxyde qui doit servir de liant est desséché sur une plaque poreuse et non à l'étuve de façon à ne pas risquer une déshydratation. Quand la dessiccation est suffisante, il ne reste plus qu'à malaxer ensemble oxyde et hydroxyde dans un mortier, et la suite se passe comme dans le cas de la mie de pain. Il y a cependant beaucoup plus de difficulté à effectuer le filage à la presse. Les bâtonnets exigent une calcination énergique pour être solides.

Le graphique 15 représente les résultats obtenus au sujet de la conductibilité de l'oxyde de zinc. Pour le bâtonnet dont il s'agit, ayant 4^{mm},3 de longueur et 3^{mm},0 de section, la conductibilité peut être décelée dès au-dessous de 200°, et elle augmente rapidement avec la température. La courbe correspondant au refroidissement

est légèrement au-dessus de la courbe de montée, il y a rémanence directe. Les courbes de montée et de descente sont parfaitement régulières.

Nous avons ci-dessous, avec ces courbes, le Tableau des résultats numériques.

Fig. 15.



Oxyde de zinc.

Principaux résultats expérimentaux.

Bâtonnet (longueur, 4^{mm},3; diamètre, 3^{mm},0).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
175 ⁰	1,40	1100 ⁰	6100
265.....	3,63	1140.....	6500
400.....	16,05	1200.....	7500
470.....	18,20	1245.....	8280
605.....	75,5	1320.....	9900
730.....	337	1265.....	9750
825.....	910	1200.....	9300
900.....	2020	1140.....	8640
945.....	2900	1100.....	8220
1000.....	4160	1040.....	7180
1050.....	5220	1000.....	6320

Principaux résultats expérimentaux (suite).

Bâtonnet (longueur, 4^{mm},3; diamètre, 3^{mm},0).

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
955 ⁰	5340	605 ⁰	275
900.....	4080	497.....	72
845.....	2890	400.....	21,7
795.....	2050	275.....	6,54
750.....	1340	160.....	1,76
695.....	800		

Remarquons en outre que l'oxyde de zinc paraît avoir une conductibilité calorifique relativement grande.

Nous avons observé ce qui se passe lorsqu'on envoie le courant du secteur à travers un bâtonnet d'oxyde de zinc.

Prenons un bâtonnet de Zn O suffisamment gros et court et mettons-le en série avec une lampe électrique, la source étant le secteur de 110 volts continu ou alternatif. Nous n'avons au début aucun courant appréciable; cependant, au bout de quelques instants la lampe rougit et est portée progressivement à l'incandescence, tandis que la température du bâtonnet s'est élevée sans que son aspect extérieur se soit modifié.

Nous pouvons conclure de cette expérience qu'à la température ordinaire passait déjà un très petit courant qui a échauffé peu à peu l'oxyde par effet Joule, et l'a rendu conducteur. D'ailleurs, en remplaçant la lampe par une résistance moins grande, un rhéostat d'une soixantaine d'ohms, l'oxyde était porté à l'incandescence au bout de quelques secondes.

Nous constatons là des phénomènes identiques à ceux qui ont lieu quand on fait passer un courant dans un filament de charbon.

Au lieu de ce bâtonnet d'oxyde de zinc, court et de large section, prenons maintenant un bâtonnet long et mince et mettons-le en série avec notre lampe. Si nous ne chauffons pas d'autre part l'oxyde, le courant ne passe pas. Il en serait d'ailleurs de même de notre premier bâtonnet si, au lieu de prendre une source de 110 volts, nous prenions quelques volts seulement.

Ainsi nous avons, avec l'oxyde de zinc, l'exemple d'une substance

pouvant fonctionner soit comme diélectrique, soit comme conducteur. Et d'ailleurs, lorsque la conductibilité apparaît, on peut encore parler du pouvoir inducteur spécifique de l'oxyde de zinc; à ce moment, en effet, le bâtonnet peut être considéré comme un condensateur ayant une légère perte de charge. L'état de la substance dépendra de $\frac{l}{S}$, quotient de la longueur du bâtonnet par sa section, de la tension V aux bornes du bâtonnet et de la température T , et sera déterminé par une inégalité

$$\varphi\left(\frac{l}{S}, V, T\right) \geq 0.$$

Suivant que cette inégalité aura lieu dans un sens ou dans l'autre, il y aura, ou seulement courant de déplacement, ou en outre courant de conduction.

Si l'on a

$$\varphi\left(\frac{l}{S}, V, T\right) = 0,$$

cette équation définira le passage d'un état à un autre, et le lieu des points qui y satisfont pourra être représenté par une surface.

Il y a lieu de penser que, sur d'autres oxydes que l'oxyde de zinc, l'expérience pourrait être répétée. On aurait naturellement d'autres valeurs des variables et une autre équation de passage qui pourrait être soit de même forme, soit de forme différente.

Certains expérimentateurs, observant la conductibilité à la température ordinaire de certains oxydes de couleur foncée tels que Fe^3O_4 , avaient pensé que cette couleur était une condition de la conductibilité. Or, l'oxyde de zinc est un oxyde blanc. Remarquons d'ailleurs que la température ordinaire est une température qui ne présente aucun caractère de particulier.

Arc à l'oxyde de zinc. — Il est possible de réaliser un arc à l'oxyde de zinc s'allumant spontanément en choisissant des crayons de dimensions convenables. Il y a volatilisation intense de l'oxyde.

Tout récemment, la conductibilité électrique de baguettes d'oxyde de zinc a été également étudiée par F. Skaupy (*Zeitschr. f. Phys.*, t. I, 1920).

Oxyde de cadmium CdO.

J'ai eu à ma disposition de l'oxyde de cadmium purifié. Afin d'éviter une réduction possible, les bâtonnets ont été confectionnés à l'aide d'hydroxyde comme liant. Pour cela, j'ai attaqué l'oxyde par l'acide nitrique et j'ai précipité incomplètement par l'ammoniaque. L'hydroxyde a été desséché sur une plaque poreuse. J'ai ajouté une trace de glycérine pour malaxer, ce qui n'a pas été mécaniquement préjudiciable aux bâtonnets pendant la calcination, et la petite réduction qui aurait pu se produire a été certainement annulée à température élevée en milieu oxydant au four électrique.

Les bâtonnets doivent être calcinés énergiquement pour être solides. L'oxyde de cadmium est déjà très conducteur à la température ordinaire. Lorsque la température s'élève, la conductibilité augmente, la courbe étant la courbe normale des oxydes, d'allure parabolique. Au-dessus de 200°, la courbe change d'allure, redescend, puis remonte jusqu'à un second maximum moins aigu vers 800° et redescend. La courbe représentative est donnée ci-dessous avec le Tableau numérique correspondant.

Principaux résultats numériques.

Bâtonnet (longueur, 9^{mm}, 0; diamètre, 2^{mm}, 50).

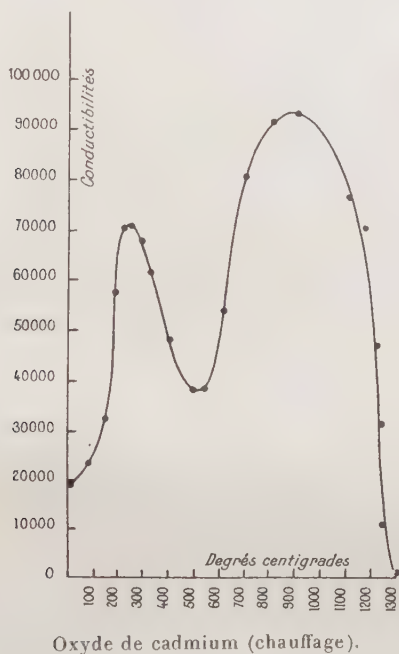
Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
20° (ord.).....	19400	695°.....	82000
90.....	23700	805.....	92400
145.....	33300	900.....	93800
185.....	57800	955.....	91500
220.....	70500	1100.....	76700
255.....	72000	1145.....	79300
285.....	67500	1210.....	46400
310.....	62000	1240.....	31250
390.....	47600	1270.....	11500
495.....	38000	1305.....	1313
535.....	38800	1330.....	1090
600.....	54900		

L'expérience a été poussée jusqu'à 1300° . La conductibilité du bâtonnet n'était plus alors qu'une très petite fraction de ce qu'elle avait été à la température ordinaire avant la chauffe.

On peut conclure de ceci qu'il existerait trois variétés allotropiques d'oxyde de cadmium, de part et d'autre des maxima.

Les conductibilités des deux premières variétés α et β sont du même ordre de grandeur. La troisième variété γ est relativement

Fig. 16.



très peu conductrice. A 1300° , la conductibilité diminuait encore, la transformation n'était pas alors terminée.

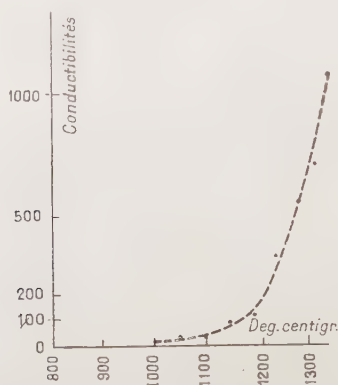
J'ai observé le bâtonnet au refroidissement. On obtient une courbe de forme normale (fig. 17) qui descend depuis la température de 1300° . A 1000° , la conductibilité n'est plus appréciable. Les transformations ne sont donc pas immédiatement réversibles.

Ci-après la courbe de refroidissement en question et le Tableau de nombres correspondants.

Principaux résultats numériques.

Température.	Conductibilité.	Température.	Conductibilité.
°		°	
1330.....	1098	1100.....	29,7
1315.....	715	1050.....	19,2
1280.....	582	1000.....	7,65
1240.....	364	900.....	2,69
1200.....	167	785.....	0,81
1155.....	88,3		

Fig. 17.



Oxyde de cadmium. Refroidissement depuis 1300°.

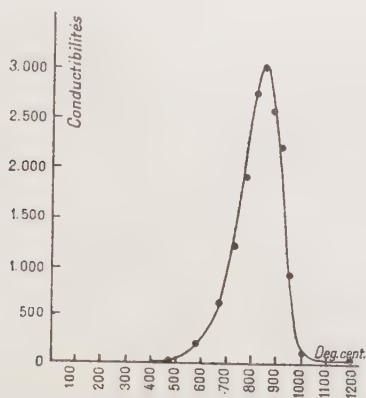
Cependant, le lendemain, en remettant en expérience le même bâtonnet, on constatait que la conductibilité était partiellement revenue. Elle devenait appréciable vers 400°. Le second maximum était à nouveau visible vers 850°. A partir de ce maximum, la conductibilité diminuait rapidement pour devenir très petite aux températures élevées, ainsi que le représente le graphique ci-contre (*fig. 18*).

La transformation $\gamma\beta$ se produit donc avec une certaine lenteur.

Pour étudier la transformation $\alpha\beta$, j'ai fait une seconde série d'expériences sur un bâtonnet de 8^{mm},2 de longueur et 2^{mm},97 de diamètre. L'expérience (*fig. 19*), où le chauffage n'a été poussé que jusqu'à 800°, montre à l'aller la première transformation et le début de la deuxième. Au refroidissement, on ne voit plus la première transformation, et l'on a la courbe de descente de la variété β .

Quelques heures après, dans une nouvelle expérience relative

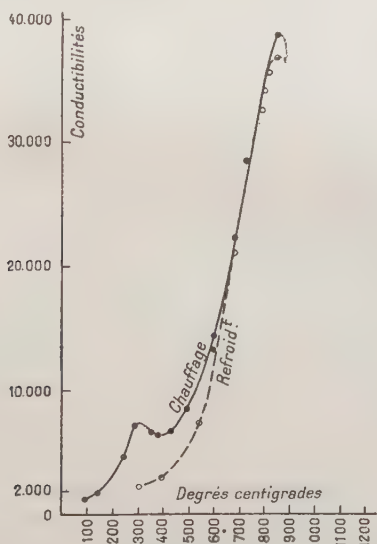
Fig. 18.



Oxyde de cadmium.

au même bâtonnet (*fig. 20*), on commence à revoir la transformation $\alpha\beta$.

Fig. 19.

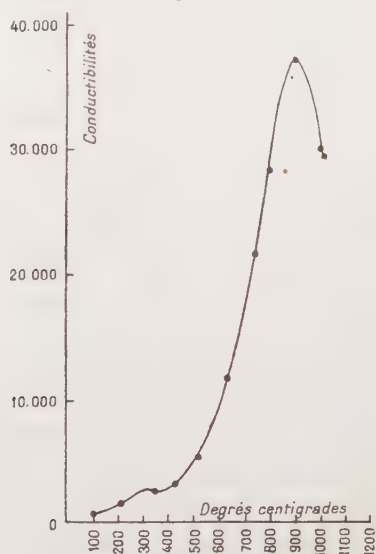


Oxyde de cadmium.

La transformation $\alpha\beta$ est donc, elle aussi, lentement réversible.

Cette transformation avait déjà été signalée par Streintz (*Ann. d. Physik*, 1902).

Fig. 20.



Oxyde de cadmium.

Passage du courant dans un bâtonnet d'oxyde de cadmium. — Le courant électrique passe spontanément, sans aucune difficulté, dans un bâtonnet d'oxyde de cadmium. Pourvu que l'intensité ne soit pas trop considérable, le régime est stable, il n'y a aucun réglage à établir. Nous voyons en effet par les courbes considérées plus haut que, jusqu'à une certaine température, l'ordre de grandeur de la conductibilité est sensiblement constant. Mais, si l'intensité est trop grande, ou si l'on chauffe extérieurement le bâtonnet, il arrive un moment où le courant cesse de passer. L'oxyde Cd O est alors à l'état de variété γ .

Autres oxydes examinés.

Parmi les autres oxydes examinés et dont il n'a pu être fait d'étude systématique, citons-en plusieurs dont la résistivité est trop considérable pour le dispositif de mesures utilisé : la silice,

l'alumine, la magnésie, la zircon, la thorine. La conductibilité de ces substances n'apparaît qu'à température élevée et demeure très petite.

La silice paraît avoir une résistivité particulièrement grande.

La magnésie a été étudiée par Horton (*Phil. Mag.*, 1906) qui utilisait un dispositif plus sensible que celui qui a été adopté ici.

Le courant d'une batterie dont le voltage utilisé pouvait, selon les cas, varier de 1 à 500 volts, était envoyé à travers l'oxyde et mesuré au moyen d'un galvanomètre. On notait le sens de la déviation au moment de la première impulsion. A l'aide d'une clef, le courant était renversé chaque fois que le circuit avait fonctionné. Ainsi des courants momentanés successifs étaient envoyés à travers l'oxyde qui était d'ailleurs utilisé, nous l'avons vu, sous forme de plaque large et mince. En prenant la moyenne des lectures dans les deux sens, Horton éliminait les erreurs qui auraient pu naître du fait d'une polarisation de la substance; il obtenait finalement des résultats satisfaisants et avait de la sorte une méthode suffisamment sensible pour l'étude des oxydes peu conducteurs. Cet auteur trouve pour la magnésie une courbe normale jusqu'à 1200°, température à laquelle un changement d'allure indiquerait l'existence d'une variété allotropique moins conductrice.

A part ces substances de grande résistivité, je n'ai pu étudier que sommairement certains oxydes mal définis, l'oxyde noir d'urane et l'oxyde bleu de tungstène.

En ce qui concerne l'urane, j'ai eu à ma disposition du nitrate d'urane, préparé par M. E. Urbain. Après précipitation par l'ammoniaque et dessiccation, j'ai obtenu l'oxyde jaune UO_3 . Par calcination ménagée, j'ai eu l'oxyde vert U^3O_8 et par calcination plus énergique l'oxyde noir.

L'oxyde noir d'urane est conducteur à la température ordinaire; sa conductibilité augmente ensuite avec la température.

En ce qui concerne le tungstène, j'ai eu à ma disposition de l'acide tungstique préparé par M. Blondel. En malaxant avec de la mie de pain et de la glycérine et en calcinant en milieu réducteur, on a des bâtonnets d'oxyde bleu de tungstène, tandis que la couleur de l'oxyde reste plus claire, quand on calcine en milieu oxydant, dans un courant d'air, par exemple.

L'oxyde bleu de tungstène est déjà conducteur dans les conditions ordinaires, sa conductibilité augmente ensuite avec la température, elle paraît d'autant plus considérable que la couleur de l'oxyde est plus foncée.

Le courant du secteur passe spontanément, soit à travers l'oxyde noir d'urane, soit à travers l'oxyde bleu de tungstène.

J'ai observé les effets du passage du courant continu à travers un bâtonnet d'oxyde bleu de tungstène, dans l'air.

Si le courant est assez intense pour que le bâtonnet soit porté à l'incandescence, on remarque très nettement que l'anode est toujours plus brillante que la cathode, l'aspect du bâtonnet renseigne sur le sens du courant. En outre, si l'on ne modifie pas le réglage, l'intensité de courant diminue constamment. Lorsque le courant ne passe plus, on observe une déformation sensible du bâtonnet, un grossissement du côté de la cathode.

Ces phénomènes sont analogues à ceux observés par Nernst sur des bâtonnets de terres rares et montrent que, dans le cas de l'oxyde bleu de tungstène, la conduction est au moins en partie électrolytique.

CHAPITRE IV.

MÉLANGES D'OXYDES.

Nous avons signalé les travaux de Nernst et de son école sur la conductibilité électrique des mélanges d'oxydes. Nernst a étudié en particulier les mélanges d'oxydes de terres rares, en les considérant comme des solutions solides; nous avons vu à quelles conclusions il avait abouti.

Étude d'un bâtonnet genre Nernst.

J'ai fait l'étude minutieuse d'un bâtonnet genre Nernst composé d'un mélange de 80 pour 100 de zircone et 20 pour 100 d'yttria confectionné antérieurement par M. le Professeur Urbain.

Deux séries d'expériences ont eu lieu sur un bâtonnet de 10^{mm},5 de long et 2^{mm},85 de diamètre, principalement dans le but d'observer l'évolution de la conductibilité avec le nombre de chauffes subies, afin de voir si les hystérésis, dans un sens ou dans l'autre, étaient ou non des phénomènes fortuits. Pour pouvoir atteindre des températures plus élevées, les expériences ont été faites, non dans le four électrique, mais dans un four à gaz à flamme tournante. Cela n'offrait aucun inconvénient, puisque les deux oxydes dont il s'agit sont parfaitement stables.

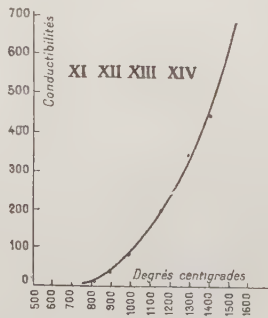
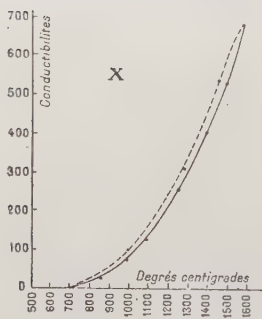
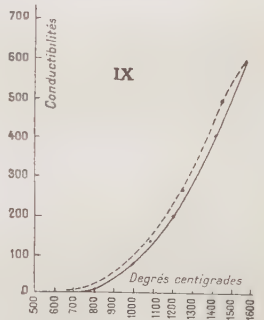
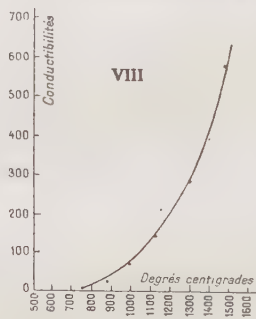
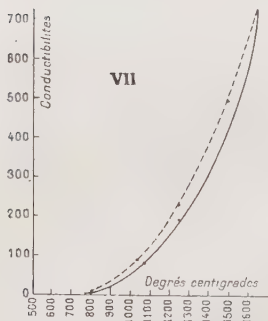
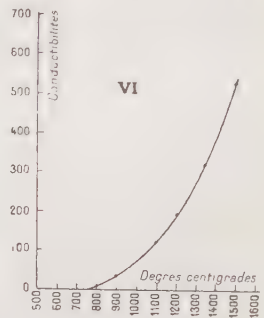
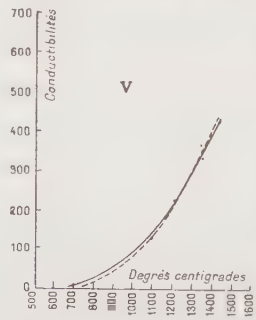
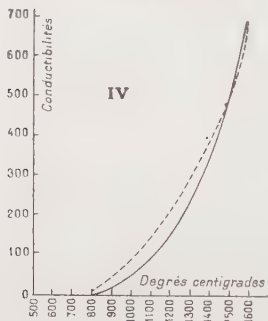
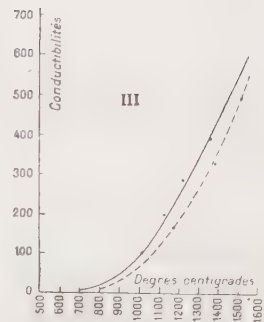
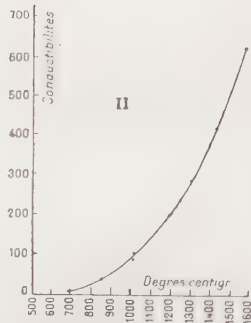
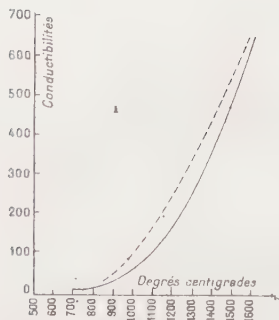
Avant la première série d'expériences, le bâtonnet a été soumis pendant 1^h30^m au chauffage par passage du courant alternatif du secteur, ce courant étant réglé à 0^{amp},4 à l'aide d'un rhéostat (amorçage par chauffage préalable au bec Bunsen).

La première courbe (1^{re} série, courbe n° I) montre une rémanence marquée, la conductibilité étant nettement plus considérable à la descente qu'à la montée (2 décembre 1918, matin).

La deuxième courbe (n° II), faite l'après-midi du même jour, ne montre plus de rémanence. Cette courbe unique se rapproche de la courbe de descente n° I, jusque vers 1050°, et de la courbe de montée n° I à partir de 1200°.

La troisième courbe (n° III), faite le 3 décembre matin, présente

Fig. 21:



Bâtonnet de terres rares.

— Chauffage.

--- Refroidissement.

une rémanence inverse, la conductibilité est moindre à la descente qu'à la montée. A partir d'environ 1200°, la courbe de descente n° III se rapproche de la courbe n° II, tandis que jusqu'à 950°, c'est la courbe de montée qui se confond sensiblement avec la courbe n° II.

Repos du bâtonnet du 3 décembre au 5 décembre.

Le 5 décembre matin, quatrième expérience (courbe n° IV). Cette courbe présente une rémanence double, directe jusque vers 1425°, inverse entre 1425° et 1675°, température la plus élevée qui ait été atteinte.

La cinquième expérience (5 décembre après-midi, courbe n° V) montre une légère rémanence double, en sens inverse de la précédente, les deux courbes encadrant la courbe n° II.

La sixième expérience (6 décembre matin, courbe n° VI) ne donne pas sensiblement de rémanence. Pour les basses températures, elle est un peu au-dessous de la courbe n° II et pour les autres températures un peu au-dessus, le croisement se faisant vers 1175°.

Repos jusqu'au 9 décembre. Le 9 décembre matin, septième expérience. La courbe n° VII présente une rémanence en sens direct.

Le 10 décembre matin, huitième expérience (courbe n° VIII) sans rémanence, se confondant sensiblement avec la courbe n° II à partir de 1050° et ne s'en écartant pas beaucoup au-dessous.

Pendant toute cette série d'expériences, le bâtonnet est resté en place. Il a été enlevé après l'expérience n° VIII, le four ayant eu besoin de réparations. Entre les deux séries d'expériences, le bâtonnet est au repos du 10 au 19 décembre. Le 19 décembre commence une nouvelle série d'expériences.

Le 19 décembre après-midi, première expérience (courbe n° IX) avec petite rémanence directe.

Le 20 décembre après-midi, la deuxième expérience (courbe n° X) revient à peu près à la courbe n° IX. L'expérience ayant été poussée jusqu'à une température plus élevée, la rémanence est plus visible vers le haut.

Le 21 décembre après-midi, troisième expérience (courbe n° XI), pas de rémanence appréciable.

Le 23 décembre après-midi, quatrième expérience (courbe n° XII, identique à la courbe n° XI).

Repos du bâtonnet jusqu'au 2 janvier 1919.

Le 2 janvier après-midi, courbe sans rémanence (n° XIII) superposable à la courbe n° XI.

Le 3 janvier matin, courbe sans rémanence (n° XIV) superposable à la courbe n° XI.

Ainsi, les chauffes prolongées avaient semblé donner à la conductibilité du bâtonnet un état d'équilibre. Cependant, dans des expériences ultérieures, il y avait réapparition des hystérésis, et cela de la façon la plus irrégulière.

Ces phénomènes ne sont pas particuliers aux oxydes agglomérés; le bâtonnet dont il s'agit était d'ailleurs de confection relativement parfaite et c'est pourquoi il avait été adopté pour l'étude, afin de voir si réellement ces rémanences dans les deux sens pouvaient être soumises à une loi, ou si, au contraire, elles ne se ramenaient à rien de précis et échappaient à toute prévision.

Les expériences qui viennent d'être relatées nous conduisent à cette seconde manière de voir. Nous sommes ici en présence de faits dont nous trouvons de nombreux exemples dans toute la physique de l'état solide.

On admet généralement aujourd'hui que c'est dans les solides que les molécules ont la liberté la plus restreinte; elles sont assujetties à osciller autour d'une position fixe, la fréquence de ces oscillations étant caractéristique de la nature de la substance, suivant les idées d'Einstein. Les molécules sont assujetties à cette liaison par suite de la présence dans les solides de forces dites *forces de cohésion* qui n'existent pas dans les fluides. Dans les liquides, le mouvement désordonné des molécules, ou mouvement brownien, a pu être directement observé, comme on le sait, sur certaines émulsions, au moyen de l'ultramicroscope. Dans les gaz, suivant la théorie cinétique, les molécules dont les coordonnées et les vitesses sont distribuées suivant les lois du hasard sont animées de mouvements d'autant plus rapides que la température est plus élevée.

L'état d'un fluide est régi avec une plus ou moins grande approximation, par les lois de la Thermodynamique. Au contraire, l'état d'un solide dépend d'un nombre très grand, et inconnu, de paramètres. En général, les réactions qu'on fait subir à un solide ne sont pas réversibles. Un fil élastique qui a été tendu ne revient pas à sa longueur primitive. Un barreau d'acier que l'on soumet à un champ magnétique s'aimante et l'intensité de son aimantation augmente

avec la valeur du champ, mais ne revient pas à zéro en même temps que le champ : c'est le phénomène bien connu de l'hystérésis magnétique. L'état d'un solide, d'un point de vue quelconque, sera en général fonction de tous ses états antérieurs et les lois ordinaires de la Thermodynamique ne lui seront pas applicables. L'analyse mathématique de ces « phénomènes héréditaires », suivant l'expression de M. Picard, est d'une extrême difficulté.

Nous saisissons, à propos de la conductibilité des oxydes, la complexité de l'état solide. Nous avons ici des effets d'hystérésis qui se produisent, suivant les cas, soit dans un sens, soit dans l'autre, soit dans les deux, soit dans aucun. Pour le bâtonnet examiné, il est impossible de prévoir d'avance ces effets d'hystérésis. Pour certains oxydes ou mélanges, au contraire, ces effets se sont toujours montrés de même sens au cours des observations; dans ces conditions, il peut arriver que le bâtonnet évolue davantage entre deux expériences. Les évolutions de la conductibilité peuvent devenir considérables et parvenir à un ordre de grandeur comparable à celui du phénomène lui-même. L'ignorance totale où nous sommes de la systématique de ces faits, constitue la principale difficulté de l'étude de la conductibilité des oxydes. Néanmoins, en multipliant les expériences, on arrive à obtenir des valeurs moyennes. C'est à cette solution que je me suis arrêtée, en particulier pour aborder l'étude de la conductibilité d'un mélange d'oxydes en fonction des proportions des constituants.

Je n'ai pu, faute d'yttria, comparer la conductibilité de ce mélange genre Nernst à celle de chacun de ses constituants purs. On a vu, d'autre part, que la zircone avait une résistivité très grande dont l'étude ne pouvait se faire à l'aide du pont de Wheatstone.

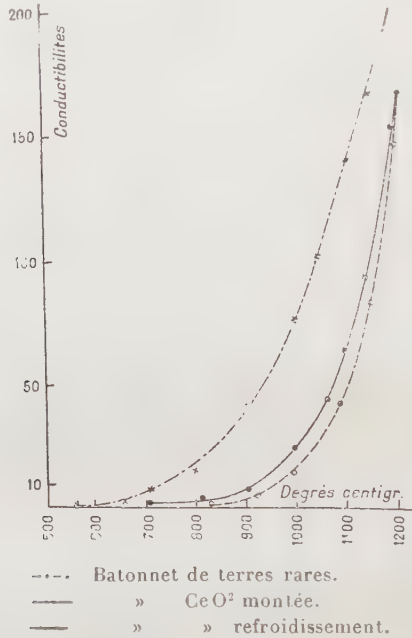
J'ai comparé la conductibilité du mélange en question à celle de l'oxyde de cérium. Pour cela, j'ai réduit les résultats relatifs à l'un et à l'autre cas, à des bâtonnets de dimensions identiques, longueur 10 mm , diamètre 2 mm .

Le graphique d'ensemble (fig. 22) montre que la conductibilité du bâtonnet genre Nernst commence plus tôt que celle du bâtonnet d'oxyde de cérium. Mais, d'autre part, la conductibilité de l'oxyde de cérium paraît croître plus rapidement que celle du mélange genre Nernst, et d'ailleurs, dans les limites de température de l'expérience, les conductibilités sont du même ordre de grandeur.

Essai de mise en équation de la courbe conductibilité-température pour un bâtonnet genre Nernst. — J'ai recherché si la courbe conductibilité-température, d'allure parabolique, relative au bâtonnet genre Nernst que nous venons d'étudier, peut être effectivement représentée par une parabole de degré n .

Il s'agira ici de la courbe n^o XI (*fig. 21*), où l'on ne constate d'hystérésis sensible dans aucun sens.

Fig. 22.



J'ai recherché d'abord à déterminer approximativement la température t_0 d'apparition de la conductibilité dans les conditions de l'expérience : il ne peut naturellement être question de faire ici une évaluation précise. J'ai adopté

$$t_0 = 400^\circ.$$

Si t est la température du bâtonnet, posons

$$\theta = t - t_0 = t - 400^\circ.$$

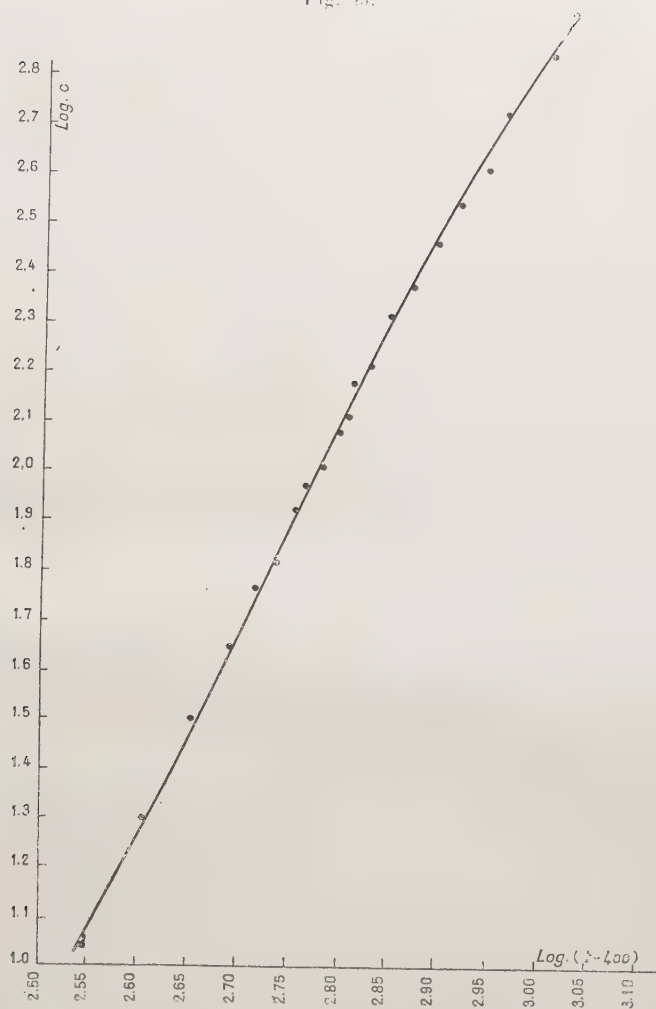
Voyons si la conductibilité c est reliée à θ par une équation de

forme

(1)

$$c = m \theta^n,$$

Fig. 13.



ce qui revient à

(2)

$$\log c = \log m + n \log \theta,$$

m et n étant des coefficients numériques.

S'il en est ainsi, la courbe obtenue en portant les valeurs de $\log \theta$ en abscisses et celles de $\log c$ en ordonnées, sera une droite.

En calculant ces $\log$ d'après les données expérimentales de la courbe n° XI, nous avons

$t.$	$\log c.$	$\log \theta.$	$t.$	$\log c.$	$\log \theta.$
760..... ^o	1,04532	2,55630	1215..... ^o	2,39794	2,91116
815.....	1,30103	2,61805	1240.....	2,44091	2,92428
860.....	1,49554	2,66276	1270.....	2,49554	2,93952
900.....	1,63849	2,69897	1290.....	2,52244	2,94939
955.....	1,75664	2,72835	1305.....	2,53505	2,95665
965.....	1,80956	2,75205	1355.....	2,58546	2,98060
990.....	1,90687	2,77085	1390.....	2,65706	2,99564
1000.....	1,95904	2,77815	1425.....	2,69897	3,01072
1025.....	2,00000	2,79588	1450.....	2,74429	3,02119
1055.....	2,07188	2,81624	1480.....	2,76938	3,03342
1070.....	2,09691	2,82607	1500.....	2,79588	3,04139
1085.....	2,17898	2,85569	1515.....	2,82347	3,04727
1110.....	2,20683	2,85126	1530.....	2,83885	3,05308
1120.....	2,24551	2,85733	1550.....	2,85570	3,06070
1140.....	2,26717	2,86923	1580.....	2,87967	3,07188
1150.....	2,30103	2,87506	1595.....	2,90309	3,07737
1190.....	2,35025	2,89763	1640.....	2,92169	3,09342

La courbe représentative ci-contre (*fig. 23*) est bien une droite jusqu'à 1150° environ. A partir de cette température, son coefficient angulaire n'est plus constant.

Recherche de n jusqu'à 1150°. — n est le coefficient angulaire de la droite (2). Si t_1 et t_2 sont des températures déterminées, auxquelles correspondent les conductibilités c_1 et c_2 nous avons,

$$\begin{aligned} \log c_1 &= \log m + n \log \theta_1 & (\theta_1 = t_1 - 400^\circ), \\ \log c_2 &= \log m + n \log \theta_2 & (\theta_2 = t_2 - 400^\circ). \end{aligned}$$

D'où, en soustrayant membre à membre,

$$\begin{aligned} \log c_1 - \log c_2 &= n(\log \theta_1 - \log \theta_2), \\ n &= \frac{\log c_1 - \log c_2}{\log \theta_1 - \log \theta_2}. \end{aligned}$$

Prenons

$$\begin{aligned} t_1 &= 900 & t_2 &= 1000, \\ \theta_1 &= 500, & \theta_2 &= 600; \\ \log \theta_1 &= 2,69897, & \log \theta_2 &= 2,77815; \\ \log c_1 &= 1,63849, & \log c_2 &= 1,95904. \end{aligned}$$

Nous avons

$$\begin{aligned} n &= \frac{1,63849 - 1,95904}{2,69897 - 2,77815} = \frac{0,32055}{0,07918} \\ &= 4 \text{ sensiblement.} \end{aligned}$$

La courbe aurait alors pour équation

$$c = m(t - 400^0)^4.$$

Supposons maintenant la courbe de forme

$$c = m(t - t_0)^4.$$

Nous pouvons nous proposer de calculer la température t_0 en partant des données de l'expérience à 900^0 et à 1000^0 . Nous avons

$$m = \frac{c_1}{(t_1 - t_0)^4} = \frac{c_2}{(t_2 - t_0)^4}.$$

En posant

$$z = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{\frac{1}{4}} = 0,8316.$$

nous avons

$$\begin{aligned} \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0} &= z = 0,8316, \\ t_1 - t_0 &= z(t_2 - t_0), \\ t_1 - z t_2 &= t_0(1 - z), \\ t_0 &= \frac{t_1 - z t_2}{1 - z} = \frac{900 - 0,8316 \times 1000}{1 - 0,8316} = \frac{900 - 831,6}{1 - 0,8316} = \frac{68,4}{0,1684} = 406. \end{aligned}$$

Nous retrouvons donc approximativement par le calcul la valeur de t_0 que nous avions fixée à 400^0 .

Nous allons, pour terminer, vérifier la constance de l'expression $\frac{(t - 400)^4}{c}$ ou, ce qui revient au même, celle de l'expression $\frac{(t - 400)^2}{\sqrt{c}}$.

Nous obtenons

t .	$\frac{1}{100} \frac{(t - t^{(0)})}{\sqrt{c}}$.	t .	$\frac{1}{100} \frac{(t - t^{(0)})}{\sqrt{c}}$.
760.....	389	1215.....	420
815.....	385	1240.....	425
860.....	378	1270.....	428
900.....	379	1290.....	434
935.....	379	1305.....	433
965.....	397	1355.....	465
990.....	387	1390.....	460
1000.....	377	1425.....	470
1025.....	391	1450.....	468
1055.....	395	1480.....	481
1070.....	401	1500.....	484
1085.....	381	1515.....	482
1110.....	397	1530.....	486
1120.....	391	1550.....	495
1140.....	403	1580.....	506
1150.....	398	1595.....	505
1190.....	417	1641.....	532

Nous voyons ici encore que jusque vers 1150°, la conductibilité est approximativement proportionnelle à la quatrième puissance de $t - 400^\circ$. A partir de 1150° environ, l'expression $\frac{(t - 400)^2}{c}$ devient croissante.

Variation de la conductibilité électrique d'un mélange avec les proportions relatives des constituants.

Nous voyons, d'après l'étude qui précède d'un bâtonnet genre Nernst, qu'un tel mélange de deux oxydes se comporte à l'égard de la température comme un oxyde pur, au point de vue de la conductibilité électrique.

Un bâtonnet, comme celui que nous venons de considérer, se ramène assez exactement à un alliage, c'est en effet un agrégat de particules, de grains accolés les uns aux autres.

L'étude des alliages, ou d'une façon plus générale, des mélanges de deux constituants, étude qui s'est particulièrement développée avec les recherches de MM. Le Chatelier, Osmond, Charpy, Rooze-

boom, repose surtout sur la considération de propriétés physiques : fusibilité, densité, dilatation, conductibilité électrique, etc.

On cherche comment varie la propriété physique avec les proportions des constituants (supposons deux constituants seulement). On porte en ordonnées les valeurs de la propriété physique dont on s'occupe, et en abscisses les proportions centésimales des deux constituants, les deux échelles étant évidemment complémentaires. L'inspection de la courbe renseigne sur les particularités qui peuvent se produire.

Si l'on fait, par exemple, l'analyse thermique de l'alliage, on notera les températures de solidification commençante et les températures de solidification finissante, suivant les différentes concentrations. Les résultats s'interpréteront en tenant compte de la loi de Raoult et de la règle des phases.

L'étude des densités nous renseignera également sur les alliages, et aussi l'étude de la conductibilité électrique; on constate, en général, que les alliages sont moins conducteurs que les métaux purs. Tout point singulier dans les courbes permet d'admettre l'existence possible d'une combinaison.

J'ai examiné, dans ce qui suit, la conductibilité électrique de mélanges d'oxydes en fonction des proportions des constituants.

Étant donné les hystérésis, et d'une manière générale, les évolutions de la conductibilité des oxydes, ainsi qu'on l'a vu précédemment, cette étude ne pourra guère être que qualitative en ce qui concerne les valeurs absolues des conductibilités, elle sera cependant susceptible de fournir des résultats intéressants quant à la forme des courbes et à leurs points singuliers.

Pour le calcul, j'ai ramené les dimensions des bâtonnets aux dimensions uniformes : longueur 10^{mm}, diamètre 2^{mm}.

Pour confectionner les bâtonnets, on fait un mélange des poudres des constituants dans les proportions voulues, on malaxe au mortier afin d'obtenir la plus grande homogénéité possible et l'on confectionne ensuite les bâtonnets à la façon habituelle, mie de pain et glycérine; je n'ai opéré ici que sur des oxydes pour lesquels ce mode d'agglomération était convenable.

Après avoir tracé les courbes de conductibilité relatives aux différents mélanges, on trace les isothermes du système, c'est-à-dire que, sur un diagramme, on porte en abscisses les proportions des

constituants et en ordonnées les conductibilités correspondant à une température donnée. J'ai tracé en général les 4 isothermes de 900°, 1000°, 1100°, 1200°.

Afin de contrôler les résultats obtenus par la méthode des conductibilités et comme recoupement, j'ai observé, parallèlement et concurremment, le coefficient d'aimantation des substances.

Cette étude a été faite au moyen de la balance de Curie et Chéneveau (*Œuvres de P. Curie*).

Comme on le sait, dans ce dispositif, un tube de verre contenant un volume donné de la substance, fait partie d'un équipage suspendu par un fil et est ainsi assujéti à une rotation autour d'un axe vertical. Le tube de verre peut passer dans l'entrefer d'un aimant permanent qui, lui aussi, est mobile autour du même axe vertical. Cet aimant est de forme circulaire, ses pôles sont taillés en ogive. L'équipage dont le tube fait partie comprend en outre, avec un contrepoids, un petit miroir pour permettre les lectures par la méthode de Poggendorf et un amortisseur composé d'une pièce de cuivre mobile dans le champ d'un petit aimant auxiliaire fixe.

L'aimant circulaire peut être mû à distance au moyen d'un levier et de deux cordes. Sa rotation provoque un déplacement du tube de verre, déplacement qu'on peut suivre, grâce au miroir, sur une échelle graduée. On observe ainsi que, pour une rotation complète de l'aimant, le spot se meut entre deux positions extrêmes.

Soit δ la distance entre ces deux positions extrêmes, et soient m la masse de la substance à étudier et χ le coefficient d'aimantation spécifique.

Si δ_0 est la déviation observée avec le tube vide, χ est proportionnel à $\frac{\delta - \delta_0}{m}$. Comme les mesures sont purement relatives, on peut prendre cette expression comme valeur de χ et négliger la correction due à l'air.

Je mettais en expérience des bâtonnets finement pulvérisés.

Système oxyde de chrome. Oxyde de cérium ⁽¹⁾. — Le mélange qui a donné les résultats les plus nets et les plus intéressants est le mélange oxyde de chrome-oxyde de cérium. Les deux oxydes se

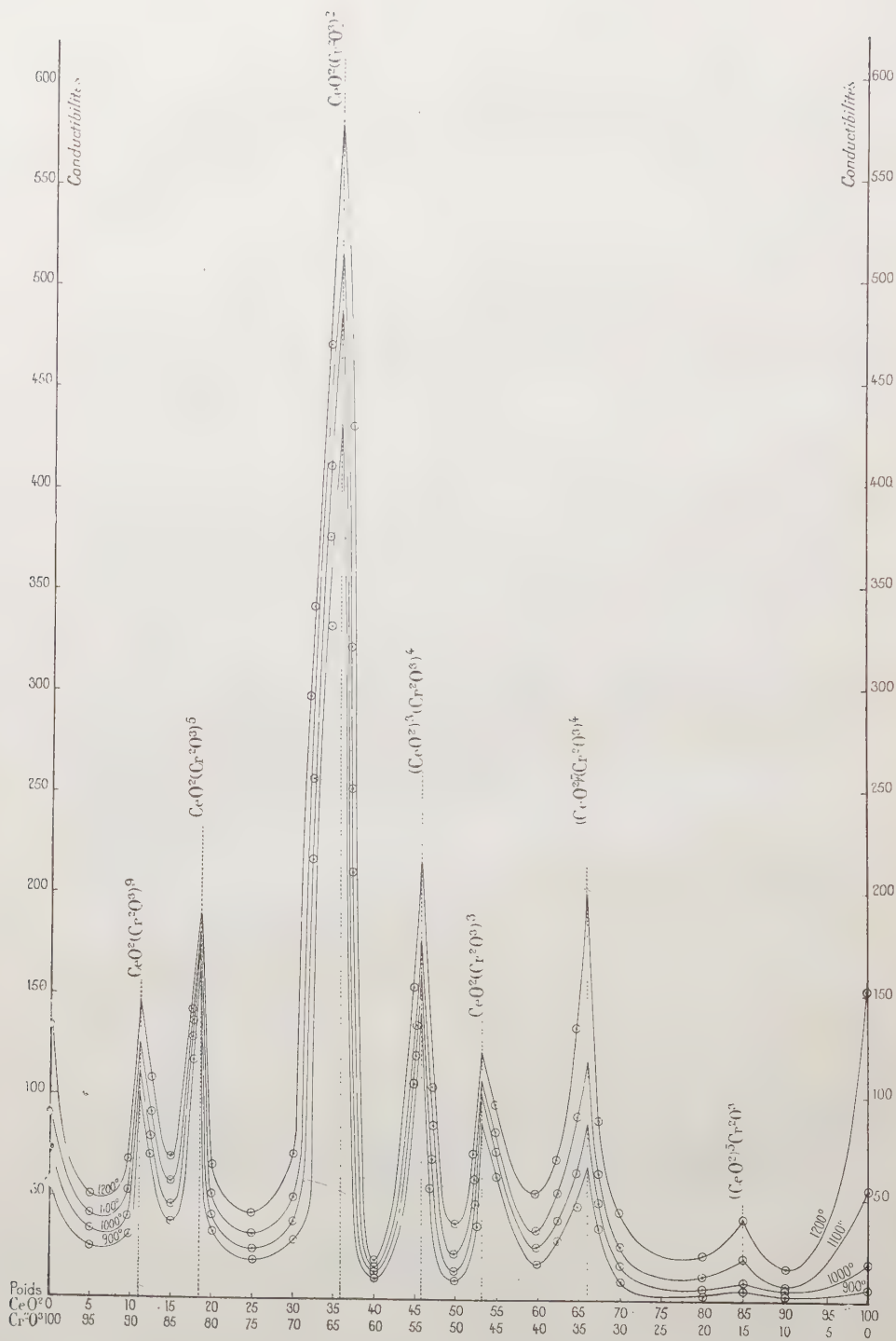
(1) S. VEIL, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, t. 170, 1920.

malaxent bien ensemble, les bâtonnets sont d'autant plus solides qu'ils renferment plus d'oxyde de cérium.

Si à l'un des constituants, on ajoute peu à peu de petites quantités de l'autre, la conductibilité commence par décroître, puis elle augmente, puis diminue brusquement et les mêmes phénomènes se renouvellent.

La figure 24 représente le diagramme obtenu pour les températures 900° , 1000° , 1100° , 1200° . Bien que ce diagramme ne puisse être tracé que par points et qu'il soit par suite particulièrement difficile d'en relever les singularités, il semble qu'il ne se passe aucun phénomène particulier aux minima des isothermes, elles paraissent là absolument continues. Au contraire, il paraît exister aux maxima de véritables points de rebroussement séparant des courbes entièrement distinctes. Les compositions correspondantes semblent relatives à des composés définis des deux oxydes, composés entièrement analogues à des alliages. Pour l'une de ces compositions en particulier, la conductibilité est très supérieure à celle de chacun des constituants.

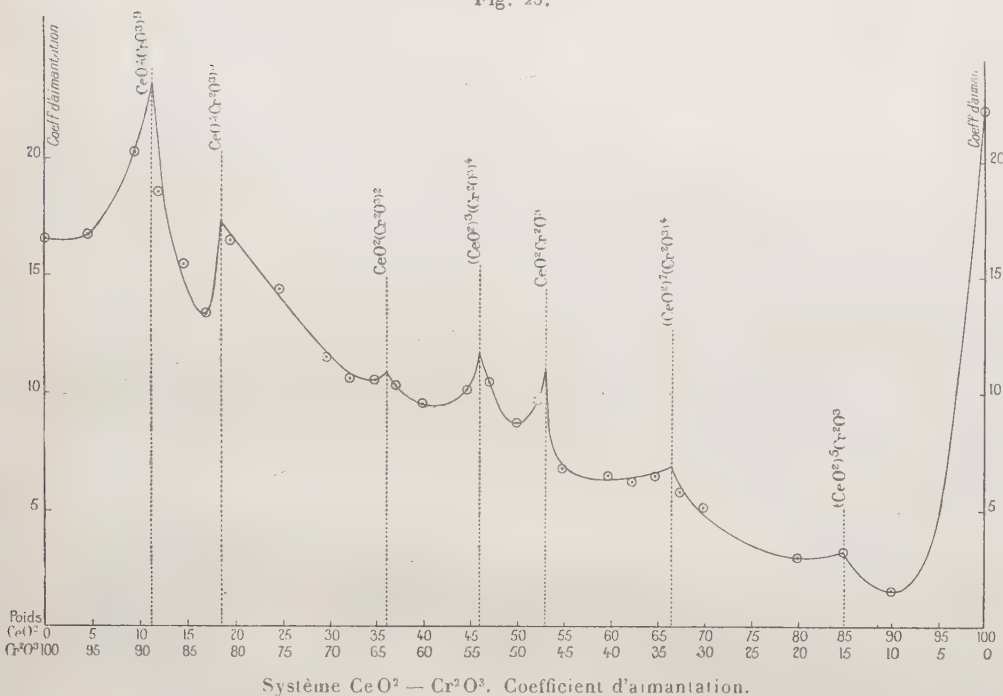
Le diagramme des coefficients d'aimantation, (*fig.* 25), suggère les mêmes observations que le diagramme des conductibilités électriques. Il se compose d'une série d'arcs de courbes, les points où se raccordent ces différents arcs correspondent précisément aux compositions définies qu'indiquait le diagramme des conductibilités, les deux méthodes se recourent. Là encore, les minima ne semblent rien indiquer de particulier, au contraire les maxima présentent l'apparence de points de rebroussement séparant des arcs entièrement distincts. Pour le plus grand nombre des mélanges, le coefficient d'aimantation est inférieur à celui des constituants purs.



Système $\text{CeO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Conductibilité électrique. Isothermes 900° — 1000° — 1100° — 1200°.

A part les constituants purs, j'ai étudié, au double point de vue de la conductibilité électrique et du coefficient d'aimantation, 25 mélanges différents d'oxyde de cérium et de sesquioxyde de chrome. J'ai trouvé, dans chacun des deux diagrammes, 8 arcs de courbe différents donnant 7 points singuliers.

Fig. 25.

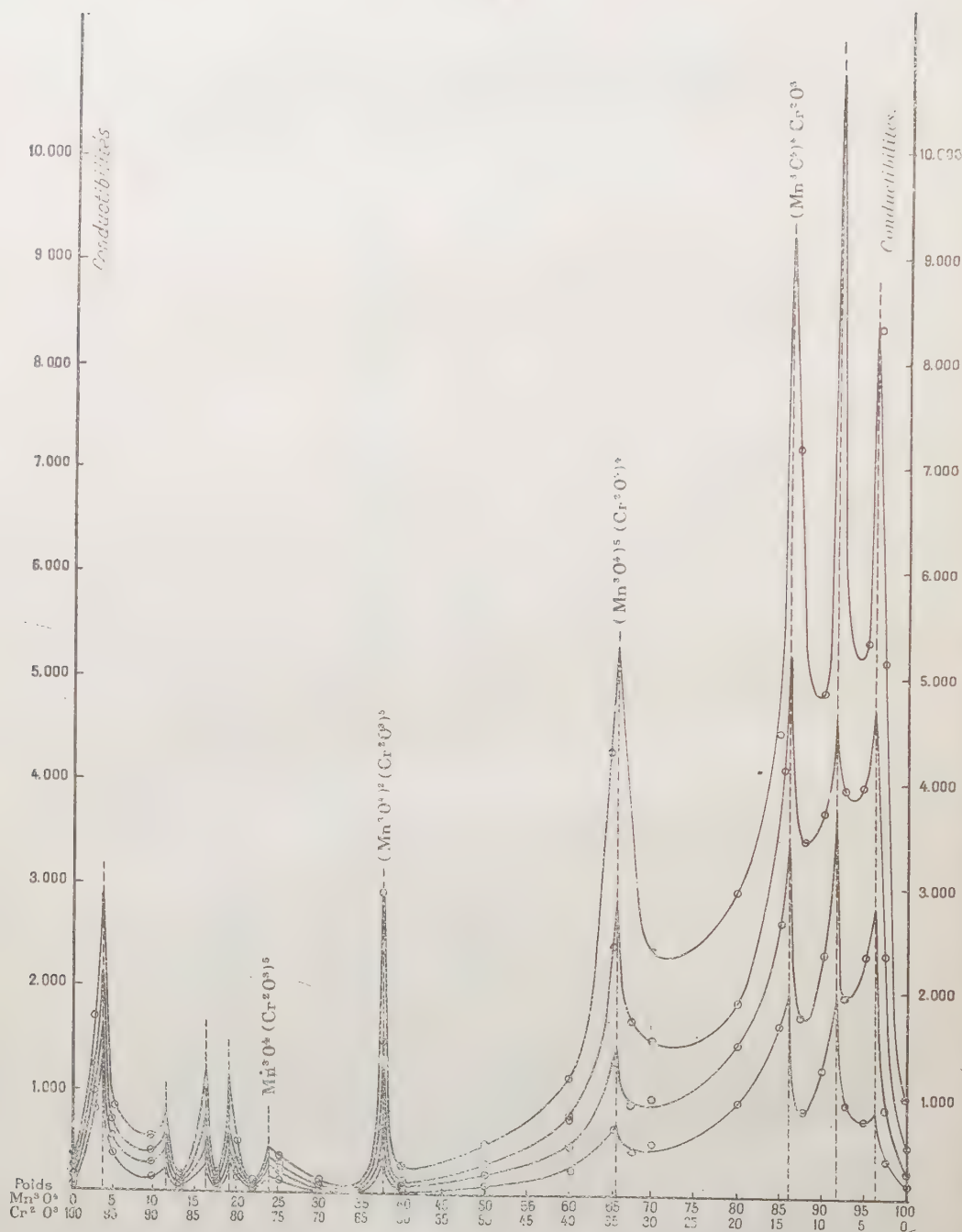


D'après ces recherches, les corps $\text{CeO}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(\text{CeO}_2)^3(\text{Cr}_2\text{O}_3)^4$, $\text{CeO}_2(\text{Cr}_2\text{O}_3)^2$, $\text{CeO}_2(\text{Cr}_2\text{O}_3)^3$ semblent bien avoir une existence certaine. Quant aux corps $(\text{CeO}_2)^5\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(\text{CeO}_2)^7(\text{Cr}_2\text{O}_3)^4$ et $\text{CeO}_2(\text{Cr}_2\text{O}_3)^3$, ils paraissent seulement probables.

Système oxyde salin de manganèse-sesquioxyde de chrome. — Le système oxyde salin de manganèse-sesquioxyde de chrome a été examiné de la même façon que le précédent et 24 mélanges ont été étudiés. Les bâtonnets sont d'autant plus solides qu'ils contiennent une plus forte proportion d'oxyde de manganèse.

Le diagramme de la conductibilité électrique (fig. 26) et celui du

Fig. 20.



Système $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}_4 - \text{Cr}^{2+}\text{O}^{3-}_3$. Conductibilité électrique. Isothermes 900° — 1000° — 1100° — 1200°.

coefficient d'aimantation (*fig. 27*) ont même allure que ceux qui sont relatifs au système $\text{Ce O}^2 - \text{Cr}^2 \text{O}^3$. Les maxima seuls paraissent correspondre à une discontinuité, les minima ne semblent rien indiquer de particulier. Quatre maxima semblent bien correspondre à des compositions définies : $\text{Mn}^3 \text{O}^1 (\text{Cr}^2 \text{O}^3)^5$, $(\text{Mn}^3 \text{O}^1)^2 (\text{Cr}^2 \text{O}^3)^5$, $(\text{Mn}^3 \text{O}^1)^5 (\text{Cr}^2 \text{O}^3)^1$ et $(\text{Mn}^3 \text{O}^1)^1 \text{Cr}^2 \text{O}^3$. Pour les autres maxima, il y a moins de netteté. Dès que l'un ou l'autre des constituants est prépondérant, les graphiques deviennent complexes, indiquant dans ces conditions un nombre élevé de singularités sur l'interprétation desquelles il est difficile de se prononcer.

On voit que la conductibilité électrique surtout varie dans de larges limites avec les proportions respectives des constituants.

Il paraît légitime de considérer les singularités observées dans les diagrammes électriques et magnétiques pour les systèmes d'oxydes en expérience, comme dues à des actions directes entre les différentes particules solides en présence.

Il n'y a pas, à proprement parler, de limite nettement déterminée entre l'état solide et l'état liquide. Le verre qui a été fondu et qu'on abandonne à lui-même, revient à la température ordinaire par une suite d'états absolument continus et il n'est pas absurde de considérer, dans les conditions habituelles, le verre comme un liquide. L'anisotropie, d'autre part, n'est pas une caractéristique de l'état solide puisqu'on sait, d'après les travaux de O. Lehmann, qu'il existe des liquides jouissant de la biréfringence et des propriétés optiques des cristaux solides, et nommés pour cette raison *cristaux liquides*.

En soumettant certains solides à une pression suffisante, ils peuvent couler comme des liquides. Tresca et Spring ont mis ainsi en évidence la plasticité de divers métaux.

Les phénomènes de diffusion se manifestent de façon certaine chez les solides, bien qu'à un moindre degré que chez les fluides, à cause de la moindre liberté des molécules. L'hydrogène peut être absorbé en grande quantité par le platine, l'oxygène à chaud par l'argent, ce qui produit, au refroidissement, le phénomène du rochage.

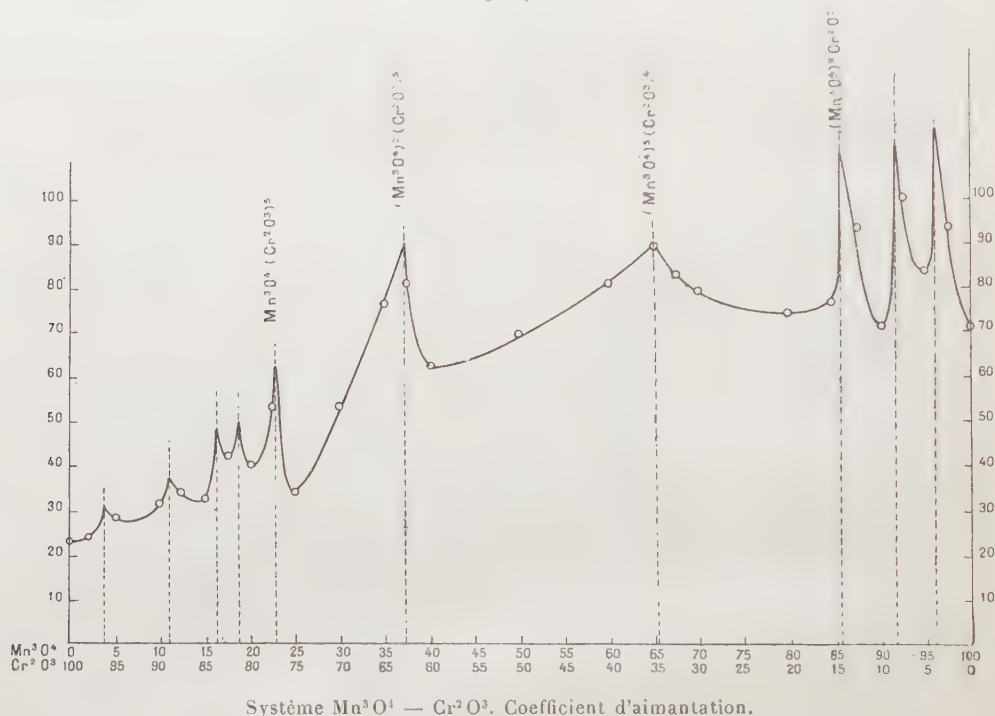
Il est également possible de parler de diffusion entre solides, et la cohésion qui s'exerce entre deux plaques métalliques parfaitement planes et polies, est un phénomène bien familier.

Spring, puis Roberts Austen ont obtenu sur ces questions des

résultats intéressants. Ils ont constaté que les effets de diffusion étaient augmentés par la compression et l'élévation de température.

Spring a observé que la compression peut produire, non seulement la soudure des substances en contact, mais des changements

Fig. 27.



de structure et même de véritables réactions chimiques. Il a montré que la réaction



qu'on produit en faisant bouillir du sulfate de baryte avec une solution de carbonate de soude, s'effectue aussi quand on comprime suffisamment SO^4Ba et CO^3Na^2 . Spring a montré, en outre, que lorsque deux métaux différents tels que le cuivre et le zinc sont en contact à une température de 400° environ, ils se soudent, et il se forme entre eux, par diffusion, une épaisse couche d'alliage.

De même, la diffusion entre le plomb et l'or a été mise en évidence par Roberts Austen, au-dessous de la température de fusion du plomb; elle se produit encore, bien que lentement, à la température ordinaire.

On se trouve donc conduit à admettre la pénétration moléculaire réciproque entre solides.

Étant donné la finesse des grains des oxydes que j'ai mis en expérience, et la température élevée à laquelle je soumettais les bâtonnets pour la calcination, il me semble possible de parler de réaction directe entre les particules solides et d'interpréter ainsi les singularités des diagrammes. Ces réactions ne sont pas plus invraisemblables que la transformation du sulfate de baryte en carbonate par compression avec le carbonate de soude.

Il m'a semblé légitime d'assimiler ces composés d'oxydes à des alliages.

Si l'on se place à ce point de vue et qu'on considère chaque combinaison d'oxydes comme un corps pur, on voit qu'on diminue fortement la conductibilité électrique en ajoutant à l'un des constituants une petite proportion de l'autre; la règle des mélanges n'est pas applicable. Ce sont précisément des faits de ce genre qu'on observe dans l'étude des alliages métalliques et, là aussi, les singularités des courbes de conductibilité électrique sont interprétées comme des combinaisons des constituants.

CHAPITRE V.

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA DÉCHARGE
ENTRE CONDUCTEURS DE SECONDE CLASSE.

Dans cette partie du travail, j'ai étudié, au point de vue spectral, la décharge électrique entre oxydes. On a vu qu'une telle décharge est possible et s'effectue d'autant plus aisément que l'oxyde a moins de résistivité.

Il y avait intérêt à examiner si les conducteurs des deux classes peuvent se distinguer par l'aspect spectrographique de la décharge, car dans le cas d'un caractère nettement marqué différenciant les uns des autres, nous serions peut-être en possession d'un critère nous permettant une distinction entre les deux genres de conduction.

La décharge électrique, entre électrodes métalliques, ou encore entre électrodes de charbon a été, comme on le sait, l'objet de nombreux travaux. On la produit, en général, suivant deux modes différents. Dans un des cas, la tension entre les électrodes est basse, et le débit relativement élevé; dans l'autre cas, au contraire, on opère à haute tension, avec une intensité de courant faible. On nomme *spectre d'arc*, le spectre obtenu dans le premier cas et *spectre d'étincelle* le spectre obtenu dans le second. La distinction entre ces deux modes d'opérer n'est pas absolument tranchée et l'on conçoit la possibilité de passer de façon continue de l'un à l'autre. Le spectre est notablement différent suivant que la décharge a lieu par arc ou par étincelle. Étant donné une substance, si l'on en veut retrouver un spectre toujours identique à lui-même, il faut se placer dans des conditions expérimentales invariables.

L'arc électrique au charbon a été l'objet de nombreux travaux, Mrs Ayrton en a fait une étude minutieuse. Cet arc donne une température extrêmement élevée, sur laquelle nous n'avons guère de précisions. Lorsqu'il est alimenté par du courant continu, l'électrode positive se creuse et forme au bout de quelque temps un véritable cratère, tandis que l'électrode négative s'allonge.

Pour obtenir le spectre d'arc d'une substance solide, on place quelques parcelles de cette substance dans un charbon préalablement creusé et servant d'électrode positive; l'électrode négative est un second charbon, non creusé, placé au-dessus du premier. En comparant le spectre obtenu avec les charbons seuls et celui obtenu lorsque la substance à examiner est présente, les raies supplémentaires, observées dans ce dernier cas, sont précisément celles qui sont relatives à cette substance. La méthode, extrêmement rapide et sûre, est celle qu'a utilisée de préférence M. le Professeur Urbain dans ses recherches sur les terres rares, et qu'il a décrite (1).

L'étincelle électrique, c'est-à-dire la décharge à haut voltage et faible débit, se révèle comme un phénomène très complexe. L'astronome anglais N. Lockyer a observé que son spectre se présentait comme un ensemble de raies longues et courtes (Lockyer, *Evolution inorganique*). D'après lui, les raies courtes sont dues à des zones de température plus élevée.

Schuster et Hemsalech (*Phil. Trans.*, 1894) sont parvenus, à l'aide d'un habile dispositif expérimental, à différencier les diverses régions de l'étincelle.

Dans l'étincelle ordinaire, c'est-à-dire dans l'étincelle de décharge d'un condensateur, le circuit ne possédant ni résistance ni self-induction appréciables, on distingue le trait de feu, dû à la décharge initiale échauffant le gaz ambiant, et tout autour du trait de feu, l'auréole, constituée par de la vapeur métallique, entraînée par la décharge initiale.

Si l'on ajoute une résistance dans le circuit, l'étincelle devient intermittente et ne convient plus pour la spectrographie. En introduisant dans le circuit une self-induction sans noyau de fer, on élimine le spectre de l'air dû au trait de feu et l'on renforce les raies dues au métal.

Hemsalech (Thèse; 1901), a étudié dans le détail la variation du spectre en fonction de la valeur de la self introduite et le comportement d'un certain nombre de métaux à cet égard.

Afin d'étudier la décharge électrique entre oxydes agglomérés,

() G. URBAIN, *Introduction à l'étude de la Spectrochimie*.

j'ai eu recours à l'étincelle condensée, c'est-à-dire à l'étincelle de décharge d'un condensateur chargé par une bobine d'induction.

L'arc entre oxydes, en effet, quand la conductibilité de l'oxyde le permettait, n'était guère stable. A la température élevée qu'il développe, il y a le plus souvent volatilisation de la substance, les électrodes s'usent en général très rapidement.

L'étincelle condensée, que j'ai utilisée ne peut se produire qu'avec les oxydes les plus conducteurs. Pour les autres, la résistance des électrodes est suffisante pour empêcher la condensation, on est précisément dans le cas de l'étincelle intermittente observée par Hemsalech et une spectrographie n'est pas possible; en effet, l'étincelle est alors trop peu lumineuse et l'on est gêné par la présence des bandes de l'air. Un chauffage simultané au bec Bunsen ne suffit pas en général pour maintenir la condensation. Un chauffage préalable l'aide à s'amorcer dans le cas des oxydes les plus conducteurs.

La bobine d'induction qui charge le condensateur est une bobine de Ruhmkorff du type Carpentier, dont le socle contient un condensateur de Fizeau, et pouvant donner au secondaire une tension correspondant à une étincelle de 25^{cm} de longueur pour un éclateur composé d'une pointe et d'un plateau.

L'interrupteur de la bobine est un interrupteur Blondel, à turbine et à mercure, modèle Gaiffe, et donnant des interruptions suffisamment brusques et nombreuses, les étincelles se produisant dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Le montage (fig. 28) figuré ci-contre comprend, en outre, un ampèremètre et deux rhéostats, l'un réglant la rotation de la turbine, et l'autre l'intensité du courant circulant dans le primaire de la bobine, suivant une disposition connue. On a en général une quinzaine d'ampères, en cours de fonctionnement.

Aux bornes du secondaire S sont connectées en parallèle les électrodes M de la décharge et les armatures d'un condensateur Γ .

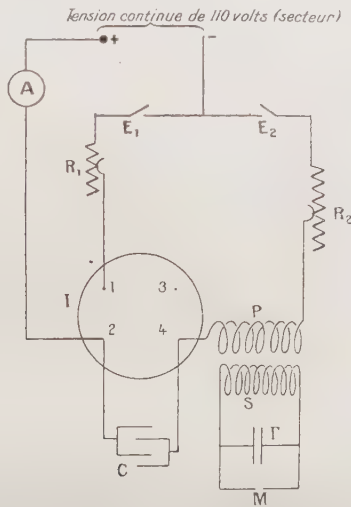
Les crayons d'oxyde sont portés par de petites pinces en ressort d'acier, maintenues solidement sur un support.

Le condensateur Γ est du type même de celui qu'utilisait Hemsalech. Il se compose de plaques de verre sur les faces desquelles de la feuille d'étain est collée à la gomme laque. L'épaisseur de verre constitue le diélectrique. Chacune de ces plaques représente une capacité d'environ 0,0042 microfarad. Le condensateur que j'ai

adopté et qui m'avait été obligeamment prêté par M. Lambert, est constitué par trois de ces plaques connectées en parallèle et montées de la façon la plus simple dans des rainures de bois. Avec cet appareil, j'ai obtenu une condensation suffisante de l'étincelle.

Le spectrographe que j'ai utilisé est un spectrographe prismatique Hilger à équipage de quartz. Son réglage ne peut s'effectuer que par des photographies successives.

Fig. 28.



PRODUCTION DE L'ÉTINCELLE CONDENSÉE.

Primaire :

- I, interrupteur Blondel;
- P, enroulement primaire de la bobine;
- R₁, rhéostat pour le réglage de la rotation de la turbine;
- R₂, rhéostat pour le réglage de l'intensité du courant primaire;
- A, Ampèremètre;
- E₁, E₂, coupe-circuits;
- C, condensateur de Fizeau;

Secondaire :

- S, enroulement secondaire de la bobine;
- M, étincelle entre électrodes d'oxyde;
- Γ, condensateur de Hemsalech.

Pour faire une photographie, on forme sur la fente de l'appareil, au moyen d'une lentille de quartz, une image réelle de la source.

Sur la fente se trouve un volet muni de trois trous permettant d'obtenir, au besoin, trois photographies exactement au-dessous les unes des autres. Une mise au point préalable se fait en éclairant en arrière les crayons, au moyen d'une lampe et en cherchant à obtenir sur la fente une image nette de ces crayons.

La lecture des clichés se fait par comparaison avec l'arc au fer. L'arc au fer, qui m'a servi d'étalonnement, a été obtenu par M. le Professeur Urbain qui, au moyen des tables de Exner et Hascheck en a gradué une épreuve photographique, agrandie par M. Bardet.

Je me suis attachée à examiner les différences qui peuvent se présenter entre les spectres d'étincelles des oxydes et ceux des métaux correspondants.

Pour cela, j'utilise les trois trous du volet de la façon suivante : Le spectre d'oxyde se trouve toujours dans le milieu. De chaque côté sont, d'une part, le spectre de l'étincelle condensée du métal correspondant, dans les mêmes conditions, et d'autre part le spectre d'arc du fer.

Autant que possible, je fais en sorte que l'intensité du spectre d'oxyde et celle du spectre de métal soient comparables. Le spectre d'étincelle condensée d'un métal quelconque exige 1 minute à 1 minute et demie de pose, le temps de pose correspondant pour un oxyde est de l'ordre de un quart d'heure à une demi-heure. Pour l'arc au fer, le temps de pose se réduit à une dizaine de secondes.

La lecture des clichés se fait au moyen d'une machine à diviser sur laquelle est monté un microscope, et dont on trouvera la description complète dans la Thèse de M. Bardet.

J'avais examiné préalablement la matière des bâtonnets au moyen de spectres d'arc, afin de reconnaître les impuretés qui y étaient contenues.

Dans ce qui suit, nous avons fait la comparaison spectrographique de quelques oxydes avec le métal correspondant. Nous avons examiné de ce point de vue les oxydes Fe^3O^4 , Ni O , Mn^3O^4 , Cd O , Cu O et Tu^2O^5 .

On ne pouvait, nous l'avons dit, opérer que sur des oxydes relativement conducteurs. D'autre part, on était aussi limité par la fusibilité de la substance ou sa volatilisation trop rapide.

Le temps de pose a été réglé de telle sorte que les principales

raies soient approximativement de même intensité pour le métal et pour l'oxyde. Les observations qui sont faites ne portent en général que sur les autres raies.

Comparaison de l'oxyde F^3O^4 et du fer métal.
Spectre d'étincelle condensée.

L'étincelle entre crayons d'oxyde magnétique est assez stable pour un réglage convenable. Elle provoque un dépôt d'oxyde ferrique.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
2390,34...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2391,60...	Id.
2396,81...	Id.
2399,35...	Id.
2422,79...	Id.
2424,48...	Id.
2428,47...	Id.
2506,21...	Raie renforcée dans l'oxyde.
2553,34...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2593,82...	Id.
... ..	Entre 2632,33 et 2662,75, raies affaiblies dans l'oxyde.
2764,44...	Raie très affaiblie dans l'oxyde.
2785,40...	Raie affaiblie.
2793,99...	Raie très affaiblie.
2798,36...	Id.
2809,98...	Raie affaiblie.
2811,38...	Id.
2863,97 ..	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2866,74. .	Id.
2868,99...	Id.
2871,21...	Id.
2875,45...	Id.
2880,90...	Raie renforcée dans l'oxyde.
.....	Puis les raies sont affaiblies jusqu'à la raie 2926,70 de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2931,68...	Raie supprimée dans l'oxyde.
- 2997,46. .	Raie affaiblie.
3055,39...	Id.
3065,47...	Id.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
3077,27...	Raie très affaiblie.
.....	Depuis 3105,30 (de même intensité dans le métal et dans l'oxyde jusque 3225,90, raies affaiblies, puis, à nouveau, raies affaiblies jusque vers 3306,14 et, à partir de là, même intensité dans le métal et dans l'oxyde.

Les raies qui ne sont pas signalées ont même intensité dans le métal et dans l'oxyde.

Dans l'oxyde, nous observons les impuretés :

Mg.....	Raies 2795,62 et 2802,80
Al.....	» 3082,30 et 3092,89
Ca.....	» 3159,06 et 3179,51

Comparaison de l'oxyde NiO et du nickel métal. Spectre d'étincelle condensée.

L'étincelle entre crayons d'oxyde nickel est relativement stable. Elle provoque un dépôt à peine coloré.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
2325,91...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2330,07...	Raie affaiblie.
2334,68...	Raie un peu affaiblie.
2345,48...	Raie presque pas affaiblie.
.....	Toutes les raies supprimées dans l'oxyde entre ces deux raies.
2356,49...	Raie très affaiblie.
.....	Rien entre ces deux raies dans l'oxyde.
2367,47...	Raie très affaiblie.
2375,51...	Id.
.....	Entre ces deux raies, aucune raie dans l'oxyde.
2387,87...	Raie très affaiblie.
2392,70...	Raie très affaiblie.
2394,68...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
.....	Entre ces deux raies, raies affaiblies dans l'oxyde.
2416,21...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2433,64...	Raie affaiblie.
2437,98...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
.....	Entre ces deux raies, raies extrêmement affaiblies dans l'oxyde, à peu près absentes.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
2473,28...	Raie très affaiblie dans l'oxyde.
2484,41...	Raie affaiblie.
2489,60...	Raie très affaiblie.
2505,94...	Raie affaiblie.
2511,00...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
.....	Pas de raies entre celles-là.
2539,20...	Raie très affaiblie.
2601,22...	Id.
.....	Entre ces deux raies, raies toutes affaiblies.
2684,57...	Raie affaiblie.
2690,8....	— Id.
.....	Entre ces deux raies, raies très affaiblies.
2791,01...	Raie très affaiblie.
2947,56...	Raie affaiblie.
... ..	Puis toutes les raies sont de même intensité dans l'oxyde et dans le métal jusqu'à :
3202,27...	Raie affaiblie.
3214,21...	Id.
.....	Raies affaiblies entre celles-là.
3217,95...	Raie affaiblie.
3275,03...	Raie affaiblie.

Les raies d'égale intensité dans le métal et dans l'oxyde ne sont pas signalées. Les raies sont affaiblies surtout en allant vers l'ultra-violet.

On observe, à la fois dans le métal et dans l'oxyde, le cobalt comme impureté. Le cobalt se révèle par les raies :

Longueurs d'onde en angstroms.	Raies du cobalt.
2446,09...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2525,11...	Raie très affaiblie dans l'oxyde.
2574,97...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2580,42...	Raie très affaiblie dans l'oxyde.
2987,36...	Raie affaiblie dans l'oxyde.

L'oxyde contient en outre comme impureté du calcium décelé par les raies 3159,06 et 3179,51.

**Comparaison de l'oxyde Mn^2O^3 et du manganèse métal.
Spectre d'étincelle condensée.**

L'étincelle entre crayons d'oxyde salin de manganèse est stable et provoque un dépôt de teinte variable comprenant des parties relativement claires.

Au début du spectre, aucune différence entre le métal et l'oxyde. Même intensité des raies.

A partir de la raie 3139,94 les raies sont plus faibles dans l'oxyde que dans le métal, ceci jusqu'à la raie 3358,60 où les raies deviennent plus intenses dans l'oxyde que dans le métal.

Nous mentionnerons ensuite les intensités relatives de quelques raies.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
3387,9...	Raie faible dans le métal, disparue dans l'oxyde.
3389,88...	Raie renforcée dans l'oxyde.
3395,04...	Raie très faible dans le métal, disparue dans l'oxyde.
3400,29...	Raie plus forte dans le métal que dans l'oxyde.
3401,81...	Raie très faible dans le métal, disparue dans l'oxyde.
3419,55...	Raie plus forte que dans le métal.
3428,27...	Raie très faible dans le métal, disparue dans l'oxyde.
3439,12...	Raie plus forte dans l'oxyde.
3442,20...	Raie plus forte dans le métal, de même que toutes les raies suivantes jusqu'aux raies :
3715,40...	Raies plus accentuées dans l'oxyde, raies très fortes.
3729,03 ..	Id.
3750,60...	Id.

Le métal contient comme impuretés du fer dont on a un certain nombre de raies et de l'aluminium décelé par les raies 3082,30 et 3092,89 provenant de la méthode aluminothermique de préparation.

**Comparaison de l'oxyde CdO et du cadmium métal.
Spectre d'étincelle condensée.**

L'étincelle condensée provoque une volatilisation de l'oxyde de cadmium.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
2375,0...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2376,91...	Id.
2418,78 ..	Raie mi-forte dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2469,85...	Raie très affaiblie dans l'oxyde.
2488,04...	Raie supprimée dans l'oxyde.
2552,3...	Raie faible du métal, supprimée dans l'oxyde.
2573,18...	Raie très forte, moins étalée dans l'oxyde que dans le métal.
2618,91...	Raie supprimée.
2639,7...	Raie faible supprimée.
2668,3...	Raie affaiblie.
2707,13...	Raie supprimée.
2727,2....	Id.
2748,85...	Raie forte moins marquée, mais plus nette dans l'oxyde que dans le métal.
2767,11...	Raie supprimée.
2805,73...	Id.
2834,25...	Raie très affaiblie.
2911,0....	Raie supprimée.
2948,3....	Id.
2971,4....	Id.
2987,4....	Id.
2996,25...	Id.

A partir du groupe 3014,5, 3017,5, groupe de raies très faibles du métal, supprimées dans l'oxyde jusqu'à la raie 3085,10, de même intensité pour le métal et pour l'oxyde. Les raies sont également supprimées dans l'oxyde depuis cette raie jusqu'à la raie 3121,95. A partir de ce moment, il n'y a plus aucune différence entre le métal et l'oxyde. L'examen de l'oxyde révèle en outre la présence d'impuretés. Ces impuretés sont :

Zn.....	Raie 3302,75
Ca.....	Raies 3159,06 et 3179,51
Mg.....	Raies 2795,62; 2798,17; 2802,80 2852,20; 2928,93 et 2936,80

Comparaison de l'oxyde CuO et du cuivre métal. Spectre d'étincelle condensée.

A cause de la fusibilité de l'oxyde, les crayons subissent une usure rapide et ne peuvent fonctionner longtemps. Il est nécessaire de les renouveler à plusieurs reprises pendant la pose.

Longueurs
d'onde
en angstroms.

Principales particularités relatives à l'oxyde.

2336,30...	Raie supprimée dans l'oxyde.
2346,22...	Id.
2348,86...	Id.
2355,19...	Id.
2356,67...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2368,20...	Raie supprimée dans l'oxyde.
2369,94...	Forte raie, un peu moins intense dans l'oxyde.
2376,43...	Raie un peu plus faible dans l'oxyde.
2391,81...	Raie faible, supprimée dans l'oxyde.
2392,72...	Même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2400,18...	Id.
2403,51...	Id.
2405,54...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2412,18...	Id.
2424,62...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2430,5...	Id.
2435,95...	Id.
2441,50...	Raie renforcée dans l'oxyde.
2443,47...	Raie très affaiblie dans l'oxyde.
2444,50...	Raie de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2453,13...	Raie faible dans le métal, disparue dans l'oxyde.
2458,73...	Id.
2468,67...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
2473,55...	Raie de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2482,43...	Raie supprimée dans l'oxyde.
2486,60...	Raie de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2489,70...	Id.
2492,24...	Id.
2496,20...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2497,70...	Id.
2506,51...	Forte raie de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2508,7...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2511,50...	Id.
2522,45...	Id.
2523,25...	Id.
2526,79...	Raie nette de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2529,50...	Id.
2538,8...	Raie faible, supprimée dans l'oxyde.
2545,02...	Raie forte, de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2553,33...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2566,50...	Id.
2571,99...	Raie faible, de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.

Longueurs d'onde en angstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
2573,50...	Raie faible, supprimée dans l'oxyde.
2590,72...	Raie nette, de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2599,03...	Id.
2600,49...	Id.
2609,39...	Raie nette dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2618,50...	Raie nette dans le métal, renforcée dans l'oxyde.
2641,65...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2644,00...	Raie nette dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2666,52...	Raie nette dans le métal, un peu plus faible dans l'oxyde.
2689,56...	Raie forte, de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2701,21...	Id.
2703,42...	Id.
2713,76...	Id.
2719,02...	Id.
2721,93...	Id.
2745,52...	Raie nette dans le métal, un peu affaiblie dans l'oxyde.
2766,53...	Raie renforcée dans l'oxyde.
2769,95...	Forte raie, de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2813,10...	Raie faible dans le métal, supprimée dans l'oxyde.
2824,49...	Raie nette dans le métal, renforcée dans l'oxyde.
2837,68...	Raie de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2877,97...	Id.
2883,05...	Raie faible dans le métal, renforcée dans l'oxyde.
2884,48...	Raie faible, de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.
2961,30...	Raie nette dans le métal, renforcée dans l'oxyde.
2997,50...	Raie faible dans le métal, renforcée dans l'oxyde.
3010,95...	Raie renforcée dans l'oxyde.
3036,20...	Id.
3063,55...	Id.
3073,95...	Raie faible dans le métal, un peu plus forte dans l'oxyde.
A partir de là, les raies sont sensiblement plus intenses dans l'oxyde que dans le métal.	
3247,66...	Raie forte, surtout accentuée dans l'oxyde.
3274,08...	Id.
A partir de là, les raies sont sensiblement de même intensité dans le métal et dans l'oxyde.	

Le magnésium se présente comme impureté principale, tant de l'oxyde que du métal.

L'oxyde donne pour le magnésium les raies 2790,99; 2795,62; 2798,17; 2802,80; 2852,20.

Pour le métal, on a seulement les raies 2795,62 et 2802,80.

Comparaison de l'oxyde bleu de tungstène et du tungstène métal.
Spectre d'étincelle condensée.

L'étincelle entre crayons d'oxyde bleu de tungstène, provoque une usure très rapide des crayons et il est à peu près impossible de l'empêcher de jaillir entre les supports métalliques des électrodes, ce qui a fourni, dans le cas présent, des raies parasites du fer.

L'étincelle relative à l'oxyde bleu de tungstène donne lieu à un dépôt à peine coloré.

Le tungstène métal, sur lequel j'ai opéré, provenait de la Compagnie générale d'Électricité et avait été mis à ma disposition par M. Griffiths. C'était une substance relativement pure.

Longueurs d'onde en ångstroms.	Principales particularités relatives à l'oxyde.
2986,26...	Raie renforcée dans l'oxyde. Les raies suivantes sont affaiblies dans l'oxyde.
3009,10...	Raie renforcée dans l'oxyde, s'étend en bande avec les raies voisines.
3047,10...	Raie renforcée dans l'oxyde.
3067,99...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
3261,38...	Raie renforcée dans l'oxyde.
3265,28...	Id.
3340,80...	Raie affaiblie dans l'oxyde.
3354,56...	Raie renforcée dans l'oxyde.
3366,87...	Id.
3369,94...	Id.

Conclusion à tirer de l'étude spectrographique des oxydes.

L'observation spectrographique des oxydes que nous venons d'examiner ne nous révèle aucune différence marquée avec les métaux qui leur correspondent respectivement.

La seule particularité qui soit à relever est que les intensités relatives des raies ne sont pas les mêmes dans les deux cas, mais il n'apparaît dans les spectres aucun caractère nettement défini qui permette de distinguer ainsi entre les conducteurs des deux classes.

CHAPITRE VI.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES OXYDES.

Dans tous les oxydes, ainsi que dans les mélanges d'oxydes examinés ici, la conductibilité électrique est une fonction croissante de la température.

Les oxydes sont pratiquement des isolants, jusqu'à une température plus ou moins élevée, suivant les cas. A partir de ce moment, ils laissent passer le courant et, en général deviennent de plus en plus conducteurs à mesure que la température s'élève. Ils se comportent ainsi exactement à la façon du charbon dont la conductibilité est d'ailleurs très supérieure à la leur, et à la façon des électrolytes liquides. Pour les métaux, au contraire, on le sait, la conductibilité diminue avec la température.

Kamerlingh Onnes (*C. R. Acad. Sc.*, t. 159, 1914) opérant jusqu'à la température de l'hélium liquide, a observé que près du zéro absolu, à une température de chute variable avec la substance, la résistivité métallique tombe brusquement à une valeur infime et il qualifie de superconducteur l'état dans lequel se trouve un métal dans ces conditions.

On a tenté à plusieurs reprises, dans un but théorique, de découvrir la loi de la conductibilité électrique dans les oxydes. Nous avons déjà parlé des tentatives de ce genre faites d'une part en Angleterre par Horton, d'autre part en Allemagne par Kœnigsberger.

Après que Wehnelt eut montré que, de même que les métaux, la chaux à température élevée obéit à la loi de Richardson pour l'émission de particules négatives

$$n = a T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}.$$

Horton remarqua que la courbe représentative de cette loi, pour la chaux, était exactement de même allure que la courbe conductibilité-température, et il en conclut à une conduction due à des par-

ticules libres à l'intérieur de l'oxyde aux hautes températures. L'écart qui se produisait à partir de 1100° lui sembla dû à un phénomène secondaire, ainsi que nous l'avons vu.

Königsberger est également l'adversaire des théories électrolytiques de Nernst. D'après lui, le comportement des oxydes se rapproche d'autant plus de celui des métaux que la température est plus élevée; à un certain moment, le coefficient de température deviendrait égal en grandeur et signe à celui des métaux. Cet auteur suppose qu'il y a, par élévation de température, libération ou dissociation d'électrons. N_0 étant le nombre total des électrons et N celui des électrons libres, dans 1 cm³, Königsberger pose

$$N = N_0 e^{-\frac{q}{T}},$$

q étant la chaleur correspondante de combinaison en grandes calories de 1 molécule-gramme à la température absolue T .

Les électrons libres ou dissociés doivent se comporter comme dans un métal, où l'on considère que la résistance est une fonction du second degré de la température. D'où l'on a finalement, pour la résistance cherchée

$$R = R_0(1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{\frac{q}{t+273}}.$$

La vérification de cette formule pour l'oxyde cuivrique est surtout bonne pour les basses températures. D'une façon générale, l'expérience ne la vérifie pas complètement.

La difficulté de la question consiste peut-être en ce que la courbe des oxydes n'a pas une forme particulièrement caractérisée, et qu'ainsi les interprétations peuvent être multiples. Ayant moi-même essayé de traduire par une équation la courbe moyenne relative à un bâtonnet de terres rares, j'ai pu représenter la conductibilité par une fonction du quatrième degré de la température, et cette interprétation était vérifiée jusqu'aux environs de 1100°.

Il est intéressant de considérer le point où la courbe conductibilité-température touche l'axe des températures. Ce point représente, en effet, pour l'oxyde, la température de passage entre l'état diélectrique parfait et l'état diélectrique imparfait, où une certaine conductibilité commence à se manifester.

La température de passage T est fonction d'un certain nombre de variables, parmi lesquelles l'expression $\frac{l}{S}$, quotient de la longueur l du bâtonnet par la section S , et la différence de potentiel V existant, les extrémités du bâtonnet. On aura ainsi une relation telle que

$$\varphi\left(\frac{l}{S}, V, T\right) = 0.$$

L'expression de φ dépend évidemment de la nature de l'oxyde considéré, mais il est possible que sa forme soit la même dans tous les cas. Il est bien entendu que, dans l'expression de φ figure le rayonnement extérieur de la substance.

L'équation ci-dessus représente la surface de passage de l'état diélectrique parfait à l'état diélectrique imparfait. En d'autres termes, à partir de cette surface de passage, le bâtonnet se comporte comme un condensateur qui aurait une légère perte de charge, ce qui permettrait, à ce moment, de pouvoir parler à la fois de pouvoir inducteur spécifique et de conductibilité.

Nous avons déjà observé, à propos de l'oxyde de zinc, la façon dont le courant électrique passe à travers les oxydes. La chaleur, développée par effet Joule, augmente la conductibilité, et le courant peut passer ainsi spontanément dès que le rayonnement extérieur n'annule plus cet effet Joule. Nous avons vu qu'un bâtonnet d'oxyde de zinc, de dimensions convenables, se comporte exactement à cet égard comme le filament de charbon d'une lampe à incandescence.

J'ai observé qu'étant donné une source continue d'un certain voltage et une source alternative du même voltage efficace, il était toujours plus aisé au courant alternatif de circuler à travers l'oxyde. En particulier, il m'est arrivé de mettre en expérience des bâtonnets dans lesquels le courant continu ne pouvait passer spontanément, ce que faisait le courant alternatif.

Cette différenciation des deux espèces de courants, visible d'ailleurs dans maintes expériences familières aux électriciens, me semble ici pouvoir être interprétée comme une conséquence de l'effet Siemens : échauffement d'un diélectrique soumis à une polarisation variable.

Siemens paraît être le premier à avoir constaté ce curieux phénomène. Ayant fait subir à une bouteille de Leyde des décharges

répétées, il constata que le verre s'échauffait (*Monatsb. der Berl. Akad.*, octobre 1861 et *Pogg. Ann.*, 1865).

Citons, après lui, les expériences de Naccari et Bellati (1882) mettant en évidence l'échauffement d'un liquide diélectrique soumis à un champ alternatif, et les expériences de Bergman (1886).

Différentes théories du phénomène de Siemens ont été proposées, Steinmetz (1892) et Kleiner (1893) l'attribuent à une hystérésis électrique.

Arno (1892) ayant opéré avec un champ électrique tournant, montre que l'élévation de température du diélectrique est proportionnelle à la vitesse de variation du champ et explique l'échauffement par le retard de la polarisation électrique sur le champ, retard donnant lieu à une certaine perte d'énergie qui se transforme en chaleur.

La théorie de l'effet Siemens a été reprise ensuite par d'autres sçavants, notamment par Beaulard (1900), Maccarone (1901), Corbino (1905) et Lampa (1906). Tous ces auteurs concluent avec Arno qu'il faut attribuer l'échauffement du diélectrique non à une hystérésis électrique, mais à un retard de la polarisation sur le champ. Plus récemment, M. Décombe s'est occupé de cette question (*Journal de Physique*, 1912).

Revenons maintenant au cas d'un oxyde, et prenons-le dans des conditions telles que sa température soit peu inférieure à la température de passage (en tenant compte du rayonnement). Nous pouvons concevoir que la chaleur, due à l'effet Siemens, fasse franchir à l'oxyde cette température de passage. L'oxyde qui fonctionnait comme diélectrique devient conducteur, et sa résistance, primitivement élastique, devient une résistance visqueuse, suivant l'expression de H. Poincaré.

J'ai observé en outre une rémanence de longue durée pour la conductibilité. Lorsque l'oxyde, montrant le phénomène ci-dessus, avait été, soit traversé par un courant, soit chauffé extérieurement, on remarquait que, pendant un certain temps (plusieurs heures), le courant continu pouvait y passer spontanément. Il fallait attendre d'un jour au lendemain pour que le courant continu et le courant alternatif pussent se différencier à nouveau.

Comme nous l'avons vu, les auteurs qui ont étudié la conductibilité électrique des oxydes se sont attachés surtout à la question

de la nature même de cette conductibilité. En effet, la conductibilité des oxydes participe à la fois des caractères de la conductibilité des conducteurs des deux classes, métaux et électrolytes.

Le signe du coefficient de température des oxydes, inverse de celui des métaux, contribuerait à rapprocher les oxydes des électrolytes liquides.

D'après les théories électroniques, on admet dans les métaux l'existence d'électrons en mouvement incessant. Un corpuscule rencontre un ion positif soit immédiatement, suivant les idées de J.-J. Thomson, soit après une série de chocs préalables contre des molécules neutres, selon Riecke, Drude et Lorentz. Sous l'action d'un champ électrique, les électrons prennent un mouvement d'ensemble, c'est ce qui constitue le courant. Suivant les unes et les autres théories, la conductibilité des métaux diminue quand la température s'élève, ce qui est bien conforme à l'expérience.

Dans les électrolytes, au contraire, on admet l'existence d'ions chargés, les uns positivement, les autres négativement. Sous l'action d'un champ électrique, ces différents ions s'orientent respectivement en sens inverse : les ions positifs se dirigent vers la cathode, les ions négatifs vers l'anode. L'électrolyse est régie par la loi de Faraday, à savoir que tout équivalent-gramme de sel exige 96 600 coulombs pour être décomposé. La conductibilité des électrolytes est une fonction croissante de la température, contrairement à ce qui se passe pour les métaux.

Les conducteurs des deux classes se distinguent donc par ces caractères. D'une part, le coefficient de température de la résistivité, positif pour les métaux, est négatif pour les électrolytes. D'autre part, dans le cas des électrolytes seulement, le passage du courant s'accompagne de phénomènes chimiques avec transport de masse aux électrodes.

Remarquons cependant que certaines substances comme le charbon peuvent, à proprement parler, n'appartenir à aucune des deux classes. En effet, le coefficient de température du charbon est de signe contraire à celui des métaux et cependant, on ne peut concevoir que, dans le cas d'un corps simple, la conduction suive un processus tel que celui que nous indiquons plus haut relativement aux électrolytes.

Nous avons déjà mentionné les principaux auteurs qui se sont

préoccupés de la nature de la conduction électrique dans les oxydes.

Nernst, examinant des oxydes de terres rares, et surtout des mélanges d'oxydes et remarquant que, par le passage du courant continu, il se produisait une dissymétrie aux électrodes sans que toutefois la loi de Faraday fût jamais satisfaite, avait admis l'existence d'un processus détruisant les effets de l'électrolyse et qu'il nomme *courant résiduel*. D'après cette manière de voir, l'oxygène, libéré à l'anode, diffuse dans l'intérieur du bâtonnet et retourne à la cathode, où il réoxyde le métal qui s'y est séparé. L'oxygène ambiant augmente cet effet.

Afin de vérifier cette hypothèse, Bose fit des expériences comparatives dans l'air et dans le vide, expériences qui lui montrèrent que les choses se passaient différemment dans les deux cas.

Dans le vide, on constate un dépôt métallique à la cathode avec apparition de la lueur bleue, et une baisse rapide de la conductibilité du bâtonnet. Dans l'air, ce phénomène ne se produit pas, on peut penser que le métal est immédiatement oxydé. Si, au lieu du courant continu, on emploie le courant alternatif, ces phénomènes ne se produisent en aucun cas. Il n'est donc pas niable qu'il y ait dissymétrie des électrodes.

J'ai observé moi-même qu'en faisant passer le courant continu dans un bâtonnet d'oxyde bleu de tungstène, il se produisait un éclaircissement de teinte à l'anode, tandis qu'on constatait un renflement très net à la cathode. Pendant l'incandescence, l'anode était de beaucoup la plus lumineuse, et le bâtonnet brillait de moins en moins à mesure que le courant passait.

En résumé, il ne paraît pas possible d'assimiler complètement la conduction électrique des oxydes à celle des métaux, étant donné les phénomènes dont nous venons de parler. Le passage du courant continu à travers un oxyde y crée une dissymétrie. L'effet produit est toujours de beaucoup inférieur à celui qu'indiquerait la loi de Faraday; dans certains oxydes, il ne peut même être décelé, c'est une question de degré. La lenteur de la diffusion dans les solides intervient sûrement dans la marche du phénomène et entrave l'électrolyse.

C'est d'ailleurs un fait général, nous l'avons vu, que dans l'état solide, les phénomènes s'effectuent beaucoup plus difficilement

et beaucoup plus lentement que dans l'état liquide ou gazeux. On obtient couramment à la température ordinaire, grâce à un refroidissement convenable, des variétés allotropiques qui ne sont stables en réalité qu'à des températures élevées. A propos de l'oxyde magnétique de fer, ou de l'oxyde cadmium par exemple, nous avons observé qu'on ne retrouve pas dans les courbes de refroidissement les particularités relevées dans les courbes d'échauffement; il aurait fallu pour cela que le refroidissement fût suffisamment lent. L'analyse thermique offre de même des exemples extrêmement frappants, témoin le cas du soufre monoclinique obtenu par cristallisation du soufre fondu, bien que la variété orthorhombique soit la seule stable à la température ordinaire.

Il ne serait pas absurde d'admettre que le caractère électrolytique de la conduction soit masqué, plus ou moins selon les cas, par la difficulté de diffusion inhérente à l'état solide.

Il est également possible d'admettre que les deux genres de conduction existent côte à côte, conformément aux idées de Dœlter.

L'étude comparée du spectre d'étincelle de l'oxyde et du métal correspondant n'a conduit à observer que des différences d'intensité entre les raies correspondantes, sans aucune différence essentielle à propos du nombre des raies ni de leurs positions respectives.

En dehors de la question de la nature même de la conduction, l'étude de la conductibilité électrique dans les oxydes est intéressante d'un point de vue purement chimique. La conductibilité électrique, en effet, est une propriété physique facilement mesurable et nous renseigne utilement sur des phénomènes que les méthodes chimiques ordinaires seraient impuissantes à déceler. Si ces phénomènes sont révélés en même temps par l'étude d'autres propriétés physiques, ils sont établis sans conteste. La méthode des conductibilités nous révèle, par exemple, l'existence de deux variétés allotropiques d'oxyde magnétique de fer, variétés découvertes par Curie à l'aide de mesures de magnétisme et mises à nouveau en évidence par Weiss, à la fois au moyen de mesures de magnétisme et de mesures de chaleur spécifique. De même, l'étude de la conductibilité de l'oxyde de cadmium nous conduit à présumer l'existence de variétés allotropiques de cet oxyde. La méthode des conductibilités nous révèle aisément, en particulier, le passage d'une variété

plus conductrice à une variété moins conductrice. L'observation en sens inverse est naturellement plus difficile, car les singularités correspondantes sont alors moins visibles sur les courbes et peuvent davantage passer inaperçues ou rester douteuses.

En dehors des variétés allotropiques d'un même oxyde, nous pouvons remarquer que si un métal forme plusieurs oxydes, la conductibilité varie avec le degré d'oxydation. Nous en avons eu des exemples avec les oxydes de fer, d'étain et de manganèse. Dans ces trois cas, les oxydes les plus élevés étaient les moins conducteurs. Il paraît en être de même dans le cas de l'uranium et dans celui du tungstène. Cependant, il ne saurait être question de généraliser à la suite d'un nombre si restreint de faits. Dans chaque cas particulier, ces phénomènes pourraient donner lieu à un procédé d'analyse et de dosage.

L'étude des phénomènes qui ont lieu dans l'arc, relativement aux oxydes de certains métaux, dont le fer, pourrait nous amener à penser que dans l'air, le degré d'oxydation d'un métal est fonction de la température.

Ainsi, à la température ordinaire, celui des oxydes de fer qui est stable est l'oxyde ferrique Fe^2O^3 . L'oxyde ferrique se transforme en oxyde magnétique Fe^3O^4 au-dessus de 1000° et, dans les conditions habituelles, nous retrouvons de l'oxyde magnétique après refroidissement, en ayant opéré sur une certaine masse de matière. L'oxyde magnétique ainsi obtenu à la température ordinaire, peut être considéré dans une certaine mesure comme dans un état métastable. En effet, dans la vaporisation produite par l'arc et où il s'agit de matière très divisée, il y a toujours production d'oxyde ferrique, les crayons pouvant être d'ailleurs, soit en oxyde magnétique, soit en fer métallique. Dans ces conditions, la réaction



peut être considérée comme entièrement réversible.

Les mêmes observations s'appliquent à d'autres oxydes. On peut dire aussi que si un oxyde se réduit à température élevée, il doit se réoxyder dans l'air au refroidissement, et que le fait de retrouver alors dans les conditions habituelles l'oxyde le moins oxygéné correspondrait à un phénomène de faux équilibre.

Le dépôt relatif à l'arc à l'oxyde noir d'urane est un mélange d'oxydes jaune et vert, je suis même parvenue à obtenir dans le dépôt des parties à peu près blanches.

Le dépôt relatif à l'arc à l'oxyde salin de manganèse, qui est brun en général, peut présenter des régions à peine colorées. Quant aux arcs à l'oxyde de nickel et à l'oxyde de tungstène, ils donnent l'un et l'autre des dépôts sensiblement blancs.

Au point de vue de la conductibilité électrique des mélanges d'oxydes, nous avons remarqué là une analogie complète avec les alliages métalliques.

La conductibilité n'est pas une propriété additive, elle est toujours inférieure à la valeur obtenue par la règle des mélanges. Si nous considérons, soit le diagramme $\text{Ce O}^2 - \text{Cr}^2 \text{O}^3$, soit le diagramme $\text{Mn}^3 \text{O}^4 - \text{Cr}^2 \text{O}^3$, les isothermes reliant les points correspondant à deux composés définis consécutifs ont des allures de chaînette.

On obtient, tant dans le diagramme des conductibilités électriques que dans celui des coefficients d'aimantation, des points de rebroussement se correspondant respectivement pour des compositions identiques, et il est intéressant de constater que ces résultats ont été obtenus en mélangeant seulement les poudres avant que de les calciner, et par suite sont dus uniquement aux actions qui ont pu se produire entre solides. Nous avons un exemple de ce genre relativement à une autre propriété physique, la couleur, avec le vert de Rinmann qui, on le sait, est obtenu simplement en calcinant un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt pulvérolents.

La conductibilité électrique des oxydes serait susceptible d'utilisation pratique. Nous avons vu que Nernst et ses élèves avaient préconisé, pour l'éclairage, l'emploi de mélanges d'oxydes de terres rares.

Il serait également possible de tirer parti du fait que la conductibilité électrique d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes est fonction de la température et d'utiliser ainsi les oxydes comme pyromètres si l'on était en possession de substances suffisamment fidèles à cet égard. Remarquons d'ailleurs que les oxydes n'évoluent

pas tous au même degré et qu'en général les évolutions sont d'autant moins considérables que la température est plus élevée.

S. Leroy-Brown (*Physical Review*, 1915) présente différents modèles de thermomètres à résistance d'oxyde de cuivre, d'oxyde de fer magnétique et d'oxyde de plomb. Mais le point de fusion de ces oxydes étant relativement bas, l'emploi de tels appareils ne paraît pas présenter d'avantages réels sur celui du couple thermoélectrique et exige un dispositif de mesures plus compliqué.

Nernst avait indiqué l'usage de ses bâtonnets comme pyromètres. Ces pyromètres à résistance de terres rares, dont le point de fusion est supérieur à celui du platine, pourraient servir à évaluer des températures très élevées, celles des fours, par exemple.

De même l'oxyde de cérium, qui est suffisamment infusible, a montré une conductibilité régulière, surtout aux hautes températures, et pourrait lui aussi, comme les mélanges de Nernst, être utilisé comme pyromètre.

Résumé et conclusions.

Dans ce travail :

1^o J'ai étudié comment varie, en fonction de la température, la conductibilité d'un certain nombre d'oxydes métalliques : oxyde de cérium Ce O^2 , sesquioxyde de chrome $\text{Cr}^2 \text{O}^3$, oxyde de nickel Ni O , oxyde cuivrique Cu O , acide titanique Ti O^2 , oxydes de manganèse $\text{Mn}^3 \text{O}^4$ et Mn O , oxydes d'étain Sn O^2 et Sn O , oxydes de fer $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ et $\text{Fe}^3 \text{O}^4$, oxyde de zinc Zn O et oxyde de cadmium Cd O . De ce point de vue, un oxyde se comporte comme les électrolytes et comme le charbon ; sa conductibilité est une fonction croissante de la température, la courbe représentative étant d'allure parabolique.

2^o J'ai signalé, à ce sujet, les différentes particularités qui se présentent pour certains oxydes, particularités qu'il est possible d'attribuer à des variations allotropiques. C'est ainsi que la courbe conductibilité-température relative à l'oxyde magnétique de fer révèle l'existence de deux variétés allotropiques de cet oxyde, variétés déjà mises en évidence par P. Curie et par P. Weiss, d'une part au moyen de mesures de magnétisme, d'autre part au moyen de

mesures de chaleur spécifique. L'étude de la courbe conductibilité-température de l'oxyde de cadmium montre de même l'existence possible de trois variétés allotropiques de cet oxyde.

3° J'ai montré dans le cas du fer, du manganèse et de l'étain, dans quel sens varie la conductibilité avec le degré d'oxydation. Dans chacun de ces trois cas, la conductibilité est fonction décroissante du degré d'oxydation. L'étude de la conductibilité permet d'observer le passage d'un degré d'oxydation à un autre degré, et de suivre la marche du phénomène.

4° J'ai étudié dans le cas de mélanges d'oxydes comment, en fonction des proportions des constituants, varie la conductibilité électrique et le coefficient d'aimantation. J'ai examiné ainsi les systèmes oxyde de cérium-oxyde de chrome, et oxyde de manganèse-oxyde de chrome; j'ai reconnu dans les diagrammes l'existence de points de rebroussement pouvant correspondre à des composés définis.

5° Enfin j'ai observé, au point de vue spectral, la décharge entre oxydes et je l'ai comparée à la décharge relative aux métaux correspondants dans les mêmes conditions. Aucun caractère particulier ne permet de distinguer là entre les deux classes de conducteurs; seules des différences d'intensité relative se manifestent entre les raies correspondantes.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 novembre 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 novembre 1920.

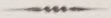
LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

PAUL APPELL.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
CHAPITRE I. — <i>Historique</i>	I
CHAPITRE II. — <i>Dispositif expérimental adopté</i>	7
CHAPITRE III. — <i>Étude de la conductibilité électrique de quelques oxydes métalliques purs</i>	12
Ce O ²	12
Cr ² O ³	15
Ni O.....	16
Cu O.....	18
Ti O ²	21
Mn ³ O ⁴ et Mn O.....	22
Sn O ² et Sn O.....	25
Fe ² O ³ et Fe ³ O ⁴	27
Zn O.....	34
Cd O.....	38
Autres oxydes.....	42
CHAPITRE IV. — <i>Mélanges d'oxydes</i>	45
Étude d'un bâtonnet genre Nernst.....	45
Essai de mise en équation de la courbe conductibilité-température pour un bâtonnet genre Nernst.....	50
Variation de la conductibilité électrique d'un mélange avec les proportions relatives des constituants.....	54
Système Cr ² O ³ — Ce O ²	56
Système Mn ³ O ⁴ — Cr ² O ³	59
CHAPITRE V. — <i>Étude spectrographique de la décharge entre conducteurs de seconde classe</i>	64
Fe ³ O ⁴	69
Ni O.....	70
Mn ³ O ⁴	72
Cd O.....	72
Cu O.....	73
Tu ² O.....	76
CHAPITRE VI. — <i>Caractères généraux de la conductibilité électrique des oxydes</i>	77
Résumé et conclusions.....	86
TABLE DES MATIÈRES.....	89

SECONDE THÈSE.



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Analyse chimique par les rayons positifs.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 novembre 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

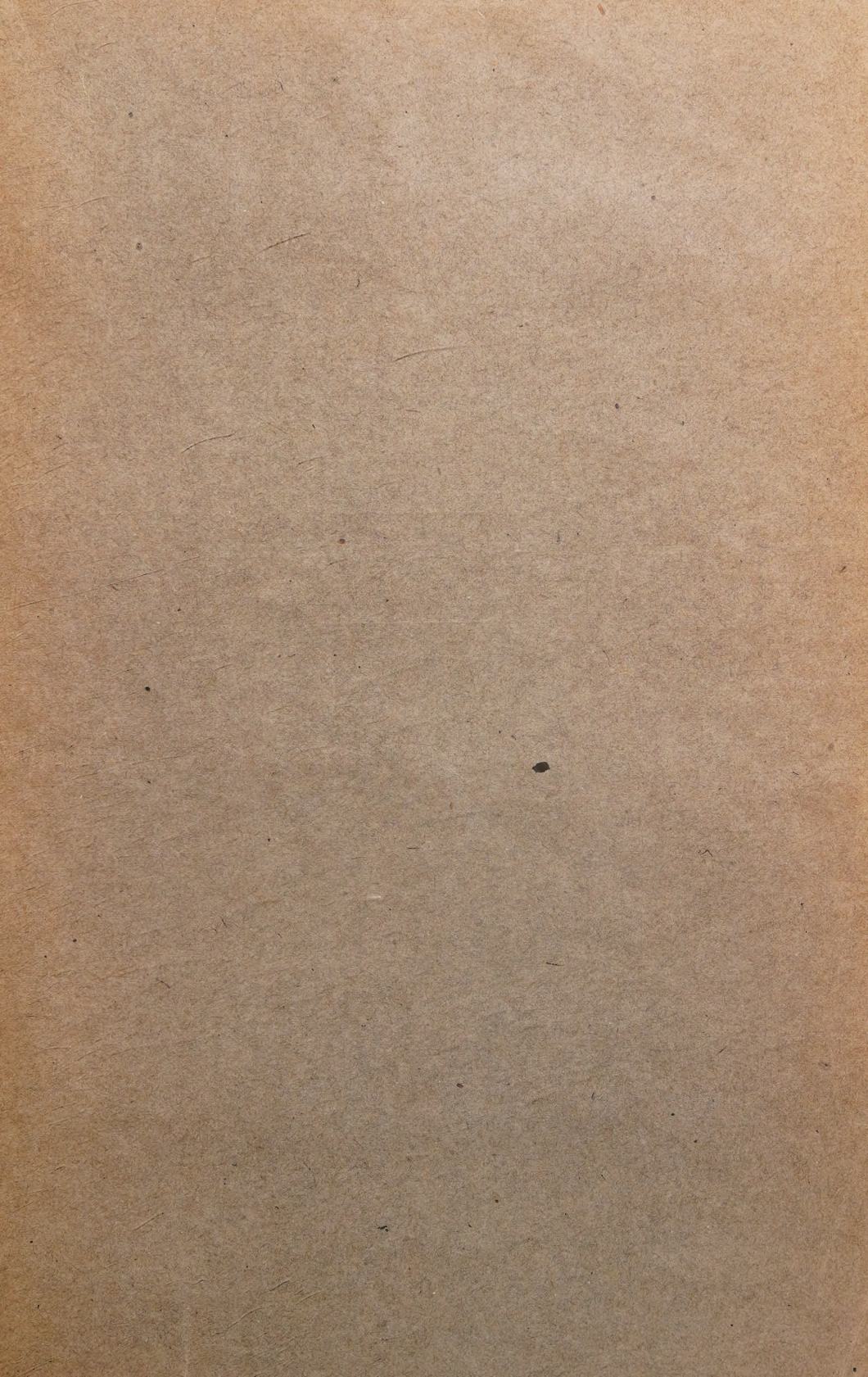
M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 novembre 1920.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

PAUL APPELL.



64189. — PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}
55, quai des Grands-Augustins
